WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

Andrzej MARANDA * Stanisław CUDZIŁO
Jerzy NOWACZEWSKI * Andrzej PAPLIŃSKI

PODSTAWY CHEMII MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

Warszawa 1997

Recenzent dr hab. inż. Wincenty SKUPIŃSKI

Adiustacja i korekta Elżbieta Kamińska

Druk WAT. Zam. nr 1568/S/97. Nakład 80+15 egz.

Spis treści

PRZEDMOWA

Materiały wybuchowe są specyficznymi substancjami, które pod wpływem bodźca zewnętrznego (uderzenia, nakłucia, tarcia, podgrzania, fali uderzeniowej) ulegają szybkiej egzotermicznej reakcji chemicznej, podczas której wydzielają się duże ilości produktów wybuchu. Energia generowana podczas wybuchowych procesów wykorzystywana jest w technice wojskowej i przemyśle.

Skondensowane materiały wybuchowe stosowane są w przemyśle wydobywczym (urabianie górotworu, programowane zawały), pracach inżynieryjnych (wyburzanie obiektów i konstrukcji, kopanie kanałów, wykonywanie zapór, zagęszczanie gruntów), wysokoenergetycznej obróbce metali (umacnianie, platerowanie, tłoczenie, prasowanie proszków, odprężanie szwów spawalniczych) oraz do otrzymywania materiałów supertwardych (diament, borazon). W zależności od stosowanej techniki wybuchowej wykorzystywane są materiały wybuchowe o zróżnicowanych parametrach detonacyjnych, fizykochemicznych i użytkowych.

Wiedza przedstawiona w niniejszym skrypcie, a dotycząca niektórych aspektów chemii materiałów wybuchowych, oparta jest na kilkunastu monografiach i kilkuset artykułach naukowych. Część artykułów są to prace własne autorów skryptu.

Skrypt składa się z czterech rozdziałów, których treść zawiera:

- podstawy termochemii materiałów wybuchowych;
- teorię nitrowania;
- związki wybuchowe;
- mieszaniny wybuchowe.

Podręcznik przeznaczony jest dla studentów uczelni politechnicznych, doktorantów oraz wykładowców przedmiotów obejmujących tematykę chemii materiałów wybuchowych.

Na zakończenie pragniemy podziękować recenzentowi podręcznika doc. dr. hab. Wincentemu Skupińskiemu za wnikliwe i celne uwagi, które w istotny sposób podniosły jego walory dydaktyczne.

Rozdział 1

PODSTAWY TERMOCHEMII MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

1.1. Ogólna charakterystyka wybuchu chemicznego

1.1.1. Pojęcie wybuchu

Wybuch jest to: „nagły, gwałtowny początek czegoś", „wydostanie się czegoś na zewnątrz"[1]. Określenie powyższe odpowiada ogólnemu sposobowi rozumienia pojęcia wybuchu, tak jak funkcjonuje ono w języku powszechnym. Rozpatrując i rozwijając to określenie z punktu widzenia fizykomechanicznej charakterystyki zjawiska, można wskazać trzy czynniki, które zawierają się w każdym procesie, określanym pojęciem wybuchu: lokalny początek, rozprzestrzenianie się skutków na zewnątrz oraz duża szybkość (gwałtowność) procesu. Jak możemy zauważyć, takie rozumienie wybuchu poprawnie oddaje przebieg i charakter tak różnych zjawisk określanych mianem wybuchu, jak: wybuch wulkanu, wybuch zbiornika ze sprężonym gazem, wybuch jądrowy, wybuch gwiazdy (supernowej) itp. Cechy te odnoszą się w szczególności również do przemiany wybuchowej substancji zwanych materiałami wybuchowymi, które będą przedmiotem naszych rozważań.

Rozpatrując bliżej zjawisko wybuchu, możemy jednakże zauważyć, że powyższa charaterystyka wybuchu pozostaje w dalszym ciągu niepełna.

Przedstawione powyżej sformułowanie odnosi się bowiem głównie do przebiegu zjawiska wybuchu, nie podejmując podania przyczyn. Przechodząc do analizy czynników powodujących wybuch możemy wskazać, że

---

[1] *Słownik języka polskiego*, PWN, Warszawa, 1981

niezależnie od rodzaju wybuchu, wspólną przyczyną, która doprowadza do powstania wybuchu, jest nagłe wydzielenie energii. Szybkie wydzielenie energii jest w szczególności warunkiem wystąpienia istotnej cechy wybuchu, tj. rozprzestrzeniania się skutków na zewnątrz. W celu bowiem wywarcia działania i wprawienia w ruch otaczającego ośrodka materialnego niezbędna jest energia. Uzupełnienie definicji zjawiska o przyczynę pozwala zatem na następujące sformułowanie pojęcia wybuchu:

Wybuch, jest to nagłe, gwałtowne wydzielenie się energii, którego skutki rozprzestrzeniają się na otoczenie.

Zauważmy, niejako na marginesie, że przyjęte sformułowanie definicji wybuchu w postaci odwołującej się do energii jako czynnika sprawczego, pozwala poprawnie rozciągnąć tę definicję również na przypadki, gdy pojęcie wybuchu odnoszone jest do sfery niematerialnej, co ma miejsce wtedy, gdy mówimy np. o wybuchu uczuć, wybuchowym charakterze itp. Pojęcie energii należy w tym przypadku odnieść do energii emocjonalnej.

1.1.2. Rodzaje wybuchów

Podana powyżej definicja wybuchu, odwołująca się do zasady wydzielenia energii jako czynnika sprawczego, jest dogodnym punktem wyjścia do klasyfikacji i rozróżnienia poszczególnych rodzajów wybuchów, jakie występują w przyrodzie.

W szczególności, ze względu na sposób wydzielania energii, możemy dokonać podziału wszystkich rodzajów wybuchów na dwie klasy. Do pierwszej grupy zaliczymy takie przebiegające w sposób wybuchowy zjawiska, w których przyczyną wybuchu jest silnie nierównomierny rozkład energii w danym układzie materialnym. Jako potencjalnie wybuchowe mogą być w związku z tym rozpatrywane takie układy fizyczne, w których występują znaczące różnice energii wewnętrznej poszczególnych części układu, w postaci np. różnic ciśnienia lub temperatury. Do wybuchu dochodzi w wyniku usunięcia ograniczenia (ścianki zbiornika, przegrody itp.), które powstrzymywało przepływ (rozprzestrzenianie się) energii. Typowym przykładem tego rodzaju wybuchu jest wybuch zbiornika ze sprężonym gazem. Te wszystkie rodzaje wybuchów, które sprowadzają się do gwałtownego rozprzestrzenienia się energii skumulowanej uprzednio w ograniczonym wycinku przestrzeni, nazywamy ***wybuchami fizycznymi***.

W przypadku wybuchu fizycznego, opis całości zjawiska może być dokonany w kategoriach mechaniki i fizyki, bez odwoływania się do struktury (molekularnej) materii. Do wybuchów fizycznych należą takie zjawiska jak wybuch wulkanu lub wybuch gejzeru. Przykładem wybuchu fizycznego

jest również przypadek, gdy krople (fragmenty) stopionego metalu wprowadzone zostają do cieczy, np wody. Gwałtowne wyparowanie cieczy, pod działaniem energii zawartej w stopionym metalu, prowadzi wówczas do wybuchu. Technicznie, sytuacja taka powinna być brana pod uwagę w przypadku awarii reaktora posiadającego dwa obiegi chłodnicze, z których jeden zawiera stopiony metal (np. sód), a drugi ciecz (zwykle wodę)[2)].

Do drugiej klasy wybuchów zaliczamy wybuchy w takich układach, w których w stanie wyjściowym materia znajduje się w równowadze termodynamicznej, zaś ciśnienie i temperatura są równe lub niewiele się różnią od ciśnienia i temperatury otoczenia. Wybuch następuje w wyniku przemiany struktury materialnej ośrodka na poziomie molekularnym lub jądrowym. Wydzielona energia powoduje wzrost temperatury i ciśnienia produktów przemiany, a następnie rozprzestrzenia się na otoczenie w postaci fali nadciśnienia, impulsu termicznego, elektromagnetycznego itp. W odniesieniu do tych wybuchów można dokonać podziału na wybuchy związane z przebudową struktury molekularnej (chemicznej) ośrodka, zwane ***wybuchami chemicznymi*** oraz wybuchy jądrowe, powstające w wyniku przebudowy wewnętrznej struktury jąder atomowych. W odniesieniu do wybuchów związanych z egzotermicznymi zmianami struktury jąder atomowych rozróżnia się ***wybuchy atomowe***, w których nadwyżka energii powstaje w wyniku podziału ciężkich jąder (np. ^{235}U) na (dwa) mniejsze oraz ***wybuchy termojądrowe***, w których energia wydzielana jest w wyniku syntezy jąder (zwłaszcza helu) z jąder o mniejszych energiach wiązania (przede wszystkim deuteru i trytu) [1].

Ze względu na dostępne wielkości energii wydzielanej w czasie wybuchu, układy, w których wydzielana energia pochodzi z przebudowy kwantowej struktury materii, dają większe możliwości wykorzystania praktycznego, w porównaniu z układami (ładunkami) opartymi na zasadzie wybuchu fizycznego. Przy sporządzaniu np. ładunku wybuchowego w postaci pojemnika ze sprężonym gazem — ciężar i wymiar układu znacznie ograniczają możliwości jego użycia. Utrudniony jest transport oraz bezpieczne przechowywanie tego rodzaju ładunków wybuchowych.

---

2) Sód reaguje z wodą, $Na + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 1/2\ H_2$, co w następstwie prowadzi do dalszych reakcji. Reakcje sodu z wodą przebiegają szybko i z wydzieleniem energii. Całość zjawiska oddziaływania ciekłego sodu z wodą będzie więc miała charakter złożony. Wymieniając przykład wprowadzenia ciekłego sodu do wody jako ilustrację wybuchu fizycznego mamy na myśli jeden z aspektów zjawiska, tj. skutki intensywnego przekazu ciepła od roztopionego metalu do wody.

Pomijając w tym miejscu ładunki oparte na zasadzie rozszczepienia, czy syntezy jądrowej możemy stwierdzić, że substancje zdolne do szybkiego wydzielania energii w wyniku przemiany struktury chemicznej materii, zwane ***materiałami wybuchowymi***, stanowią szczególnie dogodne źródło do wykonywania ładunków i układów, w których wybuch znajduje zastosowania praktyczne.

Takie czynniki, jak relatywnie duża energia (w odniesieniu do jednostki masy) wydzielana w czasie wybuchu, łatwość elaboracji, transportu i przechowywania, czynią z materiałów wybuchowych użyteczne narzędzie, które, przy znajomości zasad stosowania, stwarza możliwości szerokiego ich wykorzystania w technice i gospodarce.

1.1.3. Cechy wybuchu chemicznego

W przypadku wybuchu chemicznego źródłem energii wybuchu jest przebudowa (egzotermiczna) struktury chemicznej materii. Znany jest fakt, że powstawanie stacjonarnych połączeń elektronów i jąder atomowych (orbitali elektronowych) związane jest z efektami energetycznymi. Najprostszym przykładem w tym zakresie jest utworzenie atomu wodoru w wyniku połączenia nie związanych elektronu i protonu. Następuje wówczas wydzielenie energii wynoszącej 13,60 eV, co odpowiada 1312 kJ w przeliczeniu na jeden mol atomów wodoru. Przy powstawaniu atomów innych pierwiastków liczba przyłączanych elektronów odpowiada liczbie dodatnich ładunków jądra. Istotne zarówno dla budowy atomów, jak i całej struktury chemicznej materii jest to, że przyłączanie kolejnych elektronów do danego jądra atomowego nie jest równocenne energetycznie. Wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków, kolejno przyłączane do jądra elektrony tworzą tzw. powłoki i podpowłoki elektronowe. Obserwowane jest powstawanie określonego uporządkowania przestrzennego elektronów i związanej z nim struktury poziomów energetycznych odpowiadających energii przyłączenia poszczególnych elektronów. Przyłączenie elektronów położonych na najbardziej zewnętrznych powłokach, zwanych walencyjnymi, związane jest z najmniejszymi efektami energetycznymi.

Słabe związanie elektronów położonych na powłokach walencyjnych jest przyczyną powstawania struktur wieloatomowych, w których elektrony z powłok walencyjnych różnych atomów ulegają uwspólnieniu, oddziałując z wieloma jądrami atomowymi. Zyski energetyczne przy powstawaniu orbitali miedzyatomowych są na tyle znaczące, że przewyższają negatywny efekt związany z tworzeniem elektronowych struktur wieloatomowych, jakim jest obniżenie energii wiązania wynikające ze wzrostu średniej odległości elek-

tronu od jądra atomowego (co ma miejsce przy tworzeniu orbitali wieloatomowych). Najprostszymi przykładami struktur wieloatomowych są bimolekuły, np. O_2, N_2 itp. Powstawanie bimolekuł może być związane ze znacznymi efektami energetycznymi. I tak, połączenie dwóch atomów wodoru powoduje wydzielenie energii wynoszącej 432,0 kJ w przeliczeniu na jeden mol dwuatomowego wodoru H_2. Spośród innych molekuł dwuatomowych, jako na szczególnie interesującą, należy wskazać bimolekułę azotu. Powstanie potrójnego wiązania $N \equiv N$ powoduje, że jest to najsilniej związana bimolekuła spośród występujących w przyrodzie.

Dodatnie efekty energetyczne powstające przy oddziaływaniu elektronów z układami wielu jąder są przyczyną powstawania gazowych molekuł wieloatomowych, struktur krystalicznych, polimerów, odmian fazowych pierwiastków i związków chemicznych, itp. [2].

Przy rozpatrywaniu różnych form ukształtowania chemicznego materii można wskazać wiele sytuacji, gdy dany zbiór atomów (pierwiastków) tworzy różne struktury molekularne. W każdym przypadku, różnice w strukturze molekularnej materii związane są efektami energetycznymi, tj. różnicom w budowie odpowiadają różne wartości energii wiązań chemicznych. ***Jako szczególnie interesujące wyodrębnić możemy takie przypadki, gdy zmiana struktury molekularnej układu o takim samym składzie pierwiastkowym związana jest ze znacznym efektem energetycznym.*** Jeżeli możliwe jest szybkie przejście pomiędzy strukturami chemicznymi znacznie różniącymi się energią wiązań chemicznych, układ taki możemy zwykle rozpatrywać jako potencjalnie wybuchowy. ***Energia wydzielona w wyniku przebudowy struktury molekularnej ośrodka ujawnia się*** wówczas ***w postaci wzrostu temperatury, ciśnienia,*** powodując wytworzenie fali obciążenia i wprawienie w ruch zarówno produktów przemiany, jak i ośrodka materialnego otaczającego układ, w którym zachodzi wybuch.

Jak zatem wynika z definicji zjawiska, istotą analizy, wykorzystania i planowania wybuchu chemicznego jest połączenie doboru i optymalizacji właściwości dwóch układów fizycznych o tym samym składzie atomowym: wyjściowego materiału wybuchowego i końcowych produktów przemiany. Ogólna charakterystyka układów, w których może dochodzić do wybuchu, może być zatem prowadzona w dwojaki sposób: poprzez analizę właściwości układu wyjściowego i określenie możliwych dróg jego przemian, w tym takich, które mogą zachodzić w sposób wybuchowy, bądź poprzez określenie właściwości substancji, które są potencjalnie korzystnymi produktami końcowymi wybuchu i następnie poszukiwaniu odpowiednich układów wyjściowych (materiałów wybuchowych), które są zdolne przereagować z wytworzeniem produktów o zakładanych (pożądanych) właściwościach.

Niewątpliwie, ponieważ źródłem wybuchu chemicznego jest energia wydzielona w wyniku przebudowy wiązań chemicznych, do grupy związków chemicznych, potencjalnie najkorzystniejszych jako końcowe produkty przemiany wybuchowej, zaliczyć należy substancje chemiczne cechujące się dużą energią wiązania. Warunek maksymalnej energii wiązań chemicznych produktów wybuchu określić możemy jako warunek konieczny. Zapewnia on bowiem optymalizację egzotermicznego efektu przemiany wybuchowej. Wymóg występowania wśród końcowych produktów przemiany związków o szczególnie wysokiej energii wiązań chemicznych może być w związku z tym traktowany jako pierwsze kryterium, jakie możemy sformułować w celu wyróżnienia przemiany wybuchowej spośród innych procesów chemicznych.

Zasady optymalizacji energii wiązania produktów wybuchu. Ze względu na wspólne prawa rządzące oddziaływaniem elektronu zarówno z jednym jak i z wieloma jądrami atomowymi, ogólne reguły określające wielkość energii odpowiadającej określonej konfiguracji elektronowej są podobne tak w odniesieniu do pojedynczych atomów, jak i molekuł wieloatomowych. Szczegółowy opis zasad budowy powłok elektronowych, metody określania przestrzennego rozkładu (prawdopodobieństwa rozkładu) elektronów oddziałujących z jednym lub kilkoma jądrami atomowymi, znaleźć można w podręcznikach chemii teoretycznej (np. [3]). W tym miejscu zwrócimy uwagę na tylko niektóre aspekty budowy elektronowej struktury materii w sposób skrótowy, który może być pomocny przy dyskusji zjawiska wybuchu chemicznego.

Liczbowo, energie elektronów zajmujących poszczególne powłoki określone są przez tzw. potencjały jonizacyjne. Potencjał jonizacyjny, zwany również energią jonizacji jest to energia potrzebna do oderwania elektronu od obojętnego atomu. Pierwsze potencjały jonizacyjne dla wybranych pierwiastków (odpowiadające energii potrzebnej do oderwania elektronu z powłoki walencyjnej), przedstawione zostały w tablicy 1.1.

W tablicy, oprócz energii jonizacji, podane zostały również wartości liczby atomowej i ilości elektronów na poszczególnych powłokach elektronowych. Bezpośrednio pod symbolami pierwiastków, w wierszach oddzielonych liniami przerywanymi, podane zostały wartości promieni atomowych. Promienie atomowe podano na podstawie zaobserwowanych odległości pomiędzy środkami sąsiednich takich samych atomów. Wartości promieni atomowych podane zostały w nanometrach.

Potencjały jonizacyjne pierwszego stopnia pierwiastków (w elektronowoltach)

3 1 2 Li	4 2 2 Be	5 3 2 B	6 4 2 C	7 5 2 N	8 6 2 O	9 7 2 F	10 8 2 Ne
0,134	0,125	0,090	0,077	0,075	0,073	0,071	—
5,392	9,322	8,298	11,260	14,534	13,618	17,422	21,564
1 11 8 2 Na	2 12 8 2 Mg	3 13 8 2 Al	4 14 8 2 Si	5 15 8 2 P	6 16 8 2 S	7 17 8 2 Cl	8 18 8 2 Ar
0,154	0,145	0,130	0,118	0,110	0,102	0,099	—
5,139	7,646	5,986	8,151	10,486	10,360	12,967	15,759
1 19 8 8 2 K	2 20 8 8 2 Ca		4 32 18 8 2 Ge			7 35 18 8 2 Br	8 36 18 8 2 Kr
0,196	0,174		0,122			0,114	—
4,341	6,113		7,899			11,814	13,999

Wartości energii jonizacji podane zostały w elektronowoltach, ponieważ jednostki te są najczęściej używane w fizyce atomowej. Przy przejściu do jednostek termodynamicznych, tj. kilodżuli, należy zastosować mnożnik 96,485 (zmiana energii jednego atomu o 1 eV odpowiada zmianie energii jednego mola atomów o 96,485 kJ).

Podane w tablicy wartości potencjałów jonizacyjnych pozwalają na sformułowanie następujących głównych zasad, przy spełnieniu których osiągane są największe wartości energii wiązań chemicznych:

— podstawowym korzystnym efektem jaki występuje przy tworzeniu orbitali elektronowych jest powstawanie zamkniętych powłok dwuelektronowych. Zasada ta zilustrowana jest relatywanie bardzo dużymi zmianami energii związania elektronu jakie występują przy przejściu pomiędzy pierwszą i drugą kolumną tablicy 1.1. Podobnie, przejście od powłoki trójelektronowej do czteroelektronowej (tj. przejście pomiędzy trzecią i czwartą kolumną), jest korzystne energetycznie;

— szczególnie korzystne z uwagi na efekt energetyczny jest, gdy powłoka elektronowa zawiera osiem elektronów. Jak widać z tablicy 1.1, wielkość efektu energetycznego związanego z utworzeniem zamkniętej po-

włoki ośmioelektronowej znacznie przewyższa wszystkie inne efekty występujące przy tworzeniu powłok i podpowłok elektronowych. Jest to tzw. efekt oktetu;

— istotna dla wielkości energii wiązania jest odległość powłoki (orbitalu międzyatomowego) od jądra. Pojedynczy elektron w atomie potasu związany jest słabiej niż elektron na ostatniej powłoce litu. Podobnie, układ czterech elektronów na ostatniej powłoce germanu jest słabiej związany niż analogiczny czteroelektronowy układ w atomie węgla. Wpływ odległości od jądra atomowego jest szczególnie widoczny dla powłok oktetowych (np. atomy kryptonu i neonu).

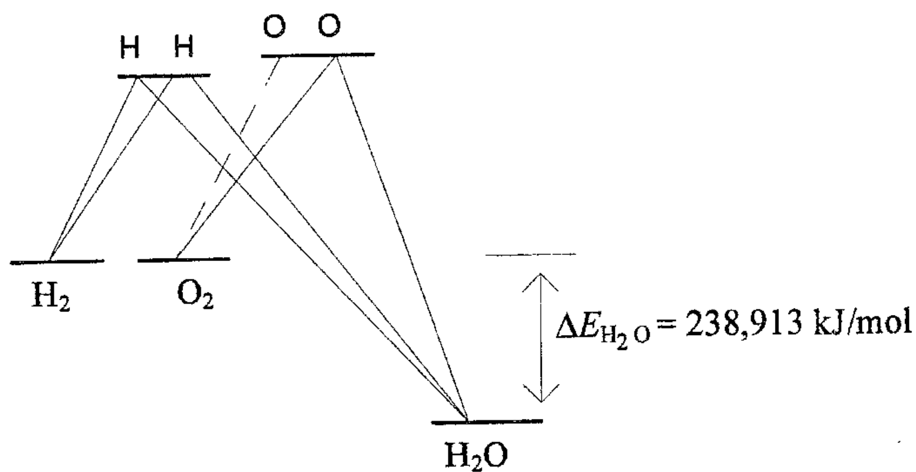
Dane zwarte w tablicy 1.1 pozwalają na ilustrację podstawowych reguł określających wielkość efektu energetycznego odpowiadającego danej konfiguracji elektronowej. Zarazem, dane zawarte w tablicy pozwalają zwrócić uwagę na to, że ścisłe określenie zasad budowy powłok elektronowych wymaga zastosowania o wiele bardziej rozbudowanego aparatu pojęciowego. Można się o tym przekonać np. analizując potencjały jonizacyjne pierwiastków zawierających cztery i więcej elektrony. Energia przyłączenia elektronu do powłoki walencyjnej atomu azotu jest większa niż w przypadku atomu węgla zawierającego parzystą ilość elektronów (cztery), jak również w przypadku atomu tlenu, który posiada sześć elektronów na ostatniej powłoce. Rozszerzoną interpretację zasad budowy orbitali międzyatomowych znaleźć można w odpowiednich podręcznikach i monografiach, jak np. [4].

Traktując powyższe wnioski jako generalne przesłanki, można sformułować następujące główne wymogi, którym powinna odpowiadać struktura chemiczna molekuł o możliwie największej energii wiązań chemicznych:

- Korzystne dla produktów wybuchu może być występowanie molekuł dwuatomowych. Odpowiadają one bowiem zasadzie sparowania elektronów oraz zasadzie małej odległości orbitalu wiążącego od jądra atomowego.
- Szczególnie korzystnymi produktami wybuchu powinny być związki chemiczne, których orbitale wiążące odpowiadają zasadzie oktetu, przy czym orbitale wiążące powinny być usytuowanie relatywnie blisko względem jąder atomowych tworzących je pierwiastków.

Wybuch w mieszaninie $H_2 + O_2$. Zasadę oktetu, jako postulatu określającego strukturę molekularną substancji będącej potencjalnie korzystnym końcowym produktem wybuchu, możemy zilustrować rozpatrując cząsteczkę wody H_2O. Przyłączenie dwóch atomów wodoru do cząsteczki tlenu, która posiada na ostatniej orbicie sześć elektronów (por. tablica 1.1), prowadzi do wytworzenia jednego z najprostszych heteroatomowych oktetów, jaki występuje w przyrodzie.

Układem wyjściowym, dla którego końcowym produktem przemiany mogą być cząsteczki wody, jest mieszanina $H_2 + O_2$. W istocie, układ $H_2 + O_2$ jest układem wybuchowym. Mieszanina tlenu i wodoru zdolna jest do szybkiej przemiany wybuchowej, przy czym głównym końcowym produktem przemiany są cząsteczki wody. Niektóre relacje energetycze występujące podczas przemiany wybuchowej zachodzącej w mieszaninie $H_2 + O_2$ przedstawione zostały na rys. 1.1.



Rys. 1.1. Relacje energetyczne występujące podczas powstania cząsteczki wody w wyniku reakcji zachodzących w mieszaninie $H_2 + O_2$

Diagram przedstawiony na rys. 1.1 ilustruje szereg typowych cech, jakie występują podczas przemiany wybuchowej. Możemy w szczególności wskazać następujące właściwości procesu, wspólne dla wszystkich układów wybuchowych:

- Pierwszą właściwością procesu jest pozostawanie wyjściowego układu w równowadze termodynamicznej. Stąd nie możemy rozpatrywać jako ośrodka wyjściowego, np. mieszaniny składającej się z atomów O i H. Układ taki jest bowiem niestabilny chemicznie (w układzie zawierającym pojedyncze atomy gazów, z wyjątkiem gazów szlachetnych, następuje samorzutne powstawanie molekuł dwuatomowych lub wzajemne reakcje, jeżeli ośrodek nie jest jednorodny chemicznie). Natomiast przyjęta jako układ wyjściowy mieszanina $H_2 + O_2$, jest stabilna chemicznie.
- Dla zapoczątkowania przemiany, niezbędne jest doprowadzenie określonej porcji energii z zewnątrz. Dostarczona z zewnątrz energia powoduje rozkład (dekompozycję) wyjściowego materiału wybuchowego. W wyniku reakcji zachodzących pomiędzy produktami rozkładu wyjściowego materiału, po-

wstają produkty końcowe przemiany. Energia wydzielona w wyniku uformowania się końcowych produktów, jest większa od energii niezbędnej do rozkładu wyjściowego materiału i zapoczątkowania (inicjacji) przemiany.

• Reakcje przemiany wybuchowej mają zwykle złożony, kompleksowy charakter. W sposób ogólny można wyróżnić dwie cechy reakcji przemiany wybuchowego, które występują zarówno w przemianie mieszaniny $H_2 + O_2$, jak również w przypadku innych materiałów wybuchowych:

a) w większości materiałów wybuchowych nie dochodzi do pełnego rozkładu wyjściowego materiału; wiele reakcji składających się na przebieg procesu wybuchowej zachodzi pomiędzy pośrednimi produktami rozkładu. W mieszaninie $H_2 + O_2$ przejawia się to np. w ten sposób, że w reakcjach uczestniczą również molekuły H_2 i O_2;

b) w trakcie procesu, powstaje wiele produktów pośrednich, które nie występują, bądź występują w niewielkich (śladowych) ilościach w składzie produktów końcowych. W przypadku mieszaniny , są to np. cząsteczki OH, H_2O_2 czy też HO_2. W odniesieniu do większości materiałów wybuchowych, nie udaje się zwykle określić (prześledzić) szczegółowego składu pośrednich produktów reakcji. Znacznie łatwiej jest natomiast określić skład końcowych produktów procesu, który powstaje w wyniku ukształtowania się równowagi termodynamicznej.

• Ze względu na to, że wiele reakcji przemiany wybuchowej przebiega pomiędzy produktami częściowego rozkładu, energia niezbędna do trwałego zapoczątkowania przemiany jest zwykle znacznie mniejsza od od energii niezbędnej do pełnego rozkładu materiału wybuchowego (na jednoatomowe rodniki).

Spośród wszystkich materiałów wybuchowych, mieszaninę $H_2 + O_2$ można określić jako najbardziej rozpoznaną. Rozpoznana została kinetyka reakcji zachodzących w czasie przemiany, wpływ warunków początkowych (np. temperatury, ciśnienia), parametry fizyczne procesu. Prace prowadzone nad szybkim spalaniem zachodzącym w mieszaninie H_2 i O_2 w końcu XIX wieku wniosły istotne spostrzeżenia, które pozwoliły poprawnie zinterpretować zjawisko detonacyjnej przemiany materiałów wybuchowych.

Warunek gazowej postaci produktów wybuchu. Podstawowym obserwowanym skutkiem przemiany wybuchowej (wybuchu) jest wytworzenie fal nadciśnienia. W wyniku oddziaływania powybuchowych fal nadciśnienia na otoczenie może następować wprawianie ciał w ruch (np. napędzanie ciał pocisków, linerów), bądź wytwarzanie fal obciążenia (w postaci fal odkształceń i naprężeń w metalach, górotworze, itp.). Połączenie procesów wydzielenia energii oraz jej rozprzestrzeniania się są warunkami koniecznymi, które składają się na to, że dane zjawisko może być określone mianem wybuchu.

W sposób najprostszy energia wydzielona w wyniku przemian chemicznych może być wykorzystana wtedy, gdy produkty wybuchu występują w fazie gazowej. Wydzielona w wyniku przebudowy wiązań chemicznych energia jest wówczas bezpośrednio przejmowana przez produkty, powodując wzrost ich temperatury i ciśnienia. W procesie rozprężania produkty wybuchu oddziałują następnie na otoczenie. Dobór materiału wybuchowego oraz sposób konstrukcji ładunku pozwalają na sterowanie rozlotem produktów wybuchu, a tym samym, na prognozowanie skutków działania wybuchu.

Warunek gazowej postaci produktów przemiany, jest warunkim koniecznym wybuchowości układu. Wiele układów, w kórych końcowe produkty powstają w silnie egzotermicznych reakcjach, ale nie występują w postaci gazowej, nie może być rozpatrywane jako wybuchowe. Sytuacja taka zachodzi np. w przypadku reakcji boru z azotem. Powstanie molekuły BN odpowiada zasadzie uzupełnienia orbity walencyjnej azotu do ośmiu elektronów (trzema elektronami z orbity walencyjnej boru). Jednakże, podczas tworzenia wiązań azotu i boru, najkorzystniejsza okazuje się być taka konfiguracja orbitali elektronowych, gdy poszczególne atomy azotu oddziałują z wieloma atomami boru, zaś atomy boru sąsiadują z wieloma atomami azotu. Nie powstają zatem dwuatomowe molekuły gazowe (BN), ale różne rodzaje — typy sieci krystalicznych (por. np. [5]). Temperatura topnienia azotku boru wynosi 3240 K. Stąd, pomimo że azotek boru powstaje w reakcjach egzotermicznych, układy w których związek ten jest produktem końcowym, nie są wybuchowe. Wydzielona energia pozostaje w układzie w postaci produktów przemiany o wysokiej temperaturze, nie ulega natomiast roprzestrzenieniu się w postaci fali nadciśnienia. Przykładem bardzo korzystnych energetycznie przemian są reakcje utleniania metali. Gazowe zawiesiny drobno sproszkowanych metali są w związku z tym układami wybuchowymi. Jednakże, ponieważ tlenki metali (np. Al_2O_3, MgO, ZrO i inne) pozostają w stanie skondensowanym w zakresie temperatur 2000 ÷ 3000 K, wydzielona energia może być źródłem wybuchu tylko wtedy, gdy w produktach wybuchu, obok tlenków metali, występują substancje w stanie gazowym. Związki te pełnią wówczas rolę przekaźnika energii wydzielonej w reakcjach metalu z tlenem.

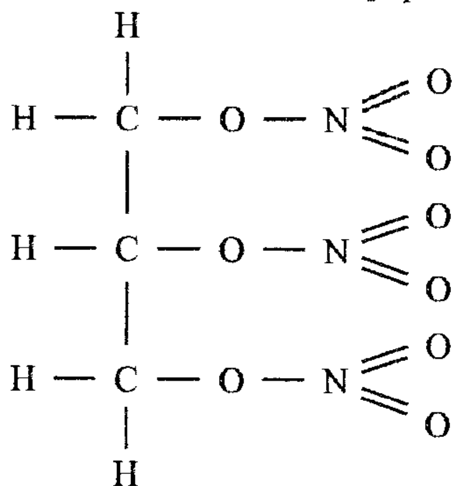
Uwzględnienie warunku gazowej postaci produktów wybuchu wprowadza znaczne ograniczenia do listy związków, które są potencjalnie korzystnymi produktami końcowymi wybuchu. W szczególności, stan gazowy w wysokich temperaturach zachowują molekuły powstałe z atomów o niskiej liczbie atomowej (należące do górnej części układu okresowego). Najważnieszymi substancjami, które przy uwzględnieniu tego warunku mogą być brane pod uwagę jako produkty przemian wybuchowych, są woda (H_2O)

oraz dwutlenek wegla (CO_2). Molekuły CO_2 i H_2O, są zarazem przykładami wyraźnie wykształconych struktur oktetowych co powoduje, że molekuły te posiadają wysoką energię wiązań oraz relatywnie trudno łączą się pomiędzy sobą (posiadają niskie temperatury przejścia do stanu skondensowanego).
Warunek przemieszania na poziomie molekularnym lub mikroskopowym. Innym warunkiem, który nakłada określone wymogi na stan fizyczny wyjściowego układu wybuchowego jest wymóg zapewnienia dostatecznej szybkości przemiany. Takie układy fizyczne jak węgiel kamienny + powietrze lub też drewno + powietrze, spełniają warunek egzotermicznej przemiany oraz warunek występowania głównych produktów reakcji, którymi są w tym przypadku dwutlenek węgla i woda, w postaci gazowej. Jest jednakże rzeczą powszechnie znaną, że spalanie węgla kamiennego lub kawałków drewna w powietrzu, nie może zachodzić w sposób wybuchowy. Szybkość reakcji zachodzących w tych układach limitowana jest przez procesy dyfuzji i konwekcji, które określają szybkość dopływu reagentów (tlenu) oraz odprowadzania produktów. Wymienione układy mogą być zatem rozpatrywane jedynie jako źródła energii (ciepła). Warunkiem umożliwiającym szybką, wybuchową przemianę jest ograniczenie (wyeliminowanie) konieczności masowego transportu reagentów i produktów w trakcie procesu. Te same układy w przypadku, gdy poszczególne składniki są rozdrobnione i przemieszane, np. zawiesina pyłu węglowego w powietrzu lub zawiesiny drobnych pyłów drewna, skrobi, celulozy (w zakładach przemysłowych, elewatorach zbożowych), stanowią poważne zgrożenie wybuchowe. W tych bowiem przypadkach występuje wstępne przemieszanie składników na poziomie mikroskopowym. Własności wybuchowe posiadają zawiesiny pyłowe o wymiarach ziaren rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Przy wymiarach ziaren rzędu kilkuset mikrometrów, możliwość przemiany wybuchowej występuje już tylko w ograniczonym zakresie. Wtedy bowiem udział w reakcjach bierze tylko przypowierzchniowa część substancji tworzących cząsteczkę (kroplę) zawiesiny gazowej. Pochłanianie ciepła przez materiał tworzący wewnętrzną część cząsteczki, ogranicza szybkość przemiany.

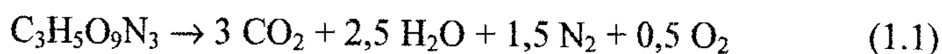
Ze względu na rolę tlenu, który jest źródłem wielu reakcji egzotermicznych, sformułowany powyżej postulat można zinterpretować w ten sposób, że warunkiem zapewnienia odpowiedniej szybkości przemiany, a więc warunkiem wybuchowości układu, jest zapewnienie przestrzennej bliskości atomów tlenu (utleniacza) i paliwa (węgiel, wodór). Realizacja tego wymogu może nastąpić w przypadku, gdy trwałe chemicznie molekuły wyjściowej substancji będą zawierały atomy tlenu, węgla i wodoru. Ze względu na to, że struktury energetyczne molekuł CO_2 oraz H_2O są wyjątkowo korzystne, przereagowanie takiej substancji z wytworzeniem dwutlenku węgla i wody jest

zwykle przemianą egzotermiczną. W bardzo wielu wypadkch substancje tego typu są zdolne do przemiany wybuchowej.

Jednym z najbardziej typowych sposobów utworzenia jednorodnych chemicznie substancji, których molekuły zawierają jednocześnie atomy węgla, wodoru i tlenu, jest wprowadzenie tlenu poprzez grupę nitrową NO_2.



Przykładem takiego związku chemicznego jest nitrogliceryna. W molekule nitrogliceryny zawarte są jednocześnie atomy węgla, wodoru i tlenu, jednakże energia wiązań chemicznych pomiędzy tlenem a węglem oraz tlenem a wodorem nie jest optymalna, tzn. nie jest to najwyższa wartość energii wiązań, jakie mogą być wytworzone pomiędzy tymi pierwiastkami. Przereagowanie nitrogliceryny z wytworzeniem molekuł H_2O oraz CO_2 jest reakcją silnie egzotermiczną, nitrogliceryna jest od dawna znana jako materiał wybuchowy. Przy założeniu, że przemiana przebiega tylko z powstaniem wody i dwutlenku węgla



$$C_3H_5O_9N_3 \rightarrow 3\ CO_2 + 2{,}5\ H_2O + 1{,}5\ N_2 + 0{,}5\ O_2 \qquad (1.1)$$

w wyniku rozkładu jednego mola nitrogliceryny następuje wydzielenie energii wynoszącej 1442 kJ (dla przemiany w stałej objętości, por. pkt. 1.2.2). W większości przypadków substancje, których molekuły zawierają atomy węgla, wodoru i tlenu, są materiałami wybuchowymi.

Podsumowanie. Jak wynika z przedstawionych rozważań, warunki, które powinna spełniać dana substancja, aby mogła być rozpatrywana jako materiał wybuchowy, są następujące:

— ***zdolność do egzotermicznej przemiany struktury chemicznej***;
— ***występowanie większości produktów w postaci gazowej***;
— ***duża szybkość przemiany.***

Ze względu na rolę tlenu, węgla i wodoru, potencjalnymi materiałami wybuchowymi są substancje o ogólnym wzorze chemicznym

$$C_aH_bO_cN_d \quad (1.2)$$

gdzie a, b, c, d oznaczają odpowiednio ilość węgla, wodoru, tlenu i azotu w jednostce masy (jeden kilogram lub jeden mol) materiału. Substancja może przy tym posiadać skład jednorodny, tj. być zbudowana z jednakowych molekuł lub też być mieszaniną. W tym przypadku formuła (1.2) ma charakter uśredniony.

Zgodnie ze wzorem (1.2), w składzie większości materiałów wybuchowych, oprócz węgla, wodoru i tlenu, występują ponadto atomy azotu. Można wskazać dwie funkcje, jakie spełnia azot w materiale wybuchowym:

a) jako atom będący ośrodkiem grupy nitrowej, azot jest składnikiem konstrukcyjnym, który pozwala na wprowadzenie atomów tlenu do molekuł zawierających węgiel i wodór;

b) ze względu na to, że w produktach wybuchu azot występuje głównie w postaci molekuły N_2, jest on ważnym składnikiem, który dostarcza gazowych produktów wybuchu. W przypadku, gdy wyjściowa substancja (materiał wybuchowy) występuje w postaci skondensowanej, przemiana z wydzieleniem azotu jest źródłem wzrostu ciśnienia w obszarze objętym przemianą, niezależnie od wielkości energii wydzielonej w innych reakcjach.

Substancje o wzorze ogólnym $C_aH_bO_cN_d$ stanowią główną grupę stosowanych materiałów wybuchowych.

Spośród innych pierwiastków, potencjalnie korzystnych jako składnik materiałów wybuchowych, na wymienienie zasługuje jeszcze fluor, głównie ze względu na tworzenie fluorowodoru HF, który powstaje w reakcji egzotermicznej.

1.2. Określanie bilansu energetycznego przemiany wybuchowej

1.2.1. Uwagi ogólne. Pojęcie ciepła wybuchu

Energia wydzielona w wyniku reakcji zachodzących w czasie przemiany wybuchowej jest podstawowym parametrem charakteryzującym daną przemianę wybuchową i dany materiał wybuchowy. Wielkość wydzielonej energii jest w szczególności podstawowym czynnikiem charakteryzującym potencjalne skutki, jakie może wywrzeć wybuch na otoczenie. W zakresie wpływu na skutki wybuchu, czynnikami o charakterze dodatkowym są ponadto: ilość gazowych produktów wybuchu (odnoszona do jednostki masy wyjściowego materiału wybuchowego) oraz postać równania stanu produktów wybuchu

(wartość wykładnika politropy). Ze względu na to, że dla materiałów wybuchowych z grupy CHNO podobieństwo wyjściowego składu warunkuje wystąpienie znacznych podobieństw we własnościach produktów przemiany, wartość wydzielonej energii stanowi ważną informację pozwalającą na określenie charakteru przemiany wybuchowej.

Podstawową wielkością powszechnie przyjętą do określania ilości energii wydzielonej w czasie przemiany wybuchowej jest ciepło wybuchu, oznaczane symbolem Q_v.

Ciepłem wybuchu nazywamy ilość energii, jaka wydziela się przy przemianie jednostki masy danego materiału reaktywnego przy zachowaniu objętości, którą materiał posiadał w stanie wyjściowym. Zgodnie z definicją, znak ciepła wybuchu jest dodatni, gdy przy przemianie od stanu wyjściowego do końcowego wydzielana jest energia (następuje przekazanie energii do otoczenia).

Wartość ciepła wybuchu równa jest różnicy pomiędzy energią wewnętrzną produktów przemiany a energią wewnętrzną wyjściowego materiału

$$Q_v = \sum_{i=1}^{n} y_i E_i(T) - E_{MW} \qquad (1.3)$$

Symbolem $E_i(T)$ oznaczona została energia wewnętrzna jednego mola i-tego produktu końcowego, natomiast E_{MW} oznacza energię wewnętrzną jednostki masy wyjściowego materiału. W przypadku przemiany zachodzącej w materiałach wybuchowych, energia produktów jest większa od energii wyjściowego materiału, w czasie przemiany następuje bowiem uwolnienie energii w wyniku przebudowy wiązań chemicznych.

Zgodnie z podaną powyżej definicją, podstawą do określenia energii przemiany wybuchowej są różnice pomiędzy stanem (energią wewnętrzną) wyjściowego materiału wybuchowego i produktów wybuchu. W związku z tym, określenie wynikowego efektu energetycznego przemiany nie wymaga szczegółowego rozpoznania przebiegu reakcji chemicznych zachodzących w czasie wybuchu. Zgodnie z prawami mechniki kwantowej, postać struktury elektronowej oraz energie wiązań związków chemicznych związane są z własnościami jąder atomowych oraz elektronów, które tworzą daną molekułę (ciecz, strukturę krystaliczną), nie zależą natomiast od sposobu powstania danej substancji (rodzaju reakcji chemicznych, które doprowadziły do jej ukształtowania).

Ze względu na różnorodność substancji, które mogą występować jako wyjściowe materiały wybuchowe oraz dużą liczbą związków chemicznych, które występują w produktach przemiany, niezbędne jest wprowadzenie

ujednoliconego sposobu określania efektów energetycznych, jakie są związane ze zmianą struktury chemicznej.

1.2.2. Standardowy stan pierwiastków

Najprostszym sposobem określenia wielkości energii związanej z utworzeniem danej struktury chemicznej (energii utworzenia orbitali elektronowych) jest określenie wielkości efektu energetycznego, jaki powstaje przy utworzeniu danej molekuły ze zbioru swobodnych elektronów i niezwiązanych jąder atomowych. Jest to jednakże droga niedogodna z praktycznego punktu widzenia. Liczbowe wartości tak określonej energii wiązań chemicznych byłyby bowiem o rząd wielkości większe w porównaniu z wartościami energii wydzielanej (lub pochłanianej) w spotykanych w praktyce reakcjach chemicznych. Widać to w szczególności przy porównaniu energii wydzielanej przy powstawaniu atomu wodoru ze swobodnego elektronu i protonu z wartościami energii występującymi przy typowej przemianie wybuchowej, jaka zachodzi w mieszaninie $H_2 + O_2$ (por. rys. 1.1). Ponadto, tak określony stan odniesienia byłby wyidealizowany; materia w stanie rozdzielonym na jądra i molekuły w warunkach ziemskich praktycznie bowiem nie występuje.

W związku z tym, jako standardowy układ związków chemicznych, względem którego jest określana wielkość energii związanej z powstaniem struktury molekularnej danej substancji chemicznej, przyjęto układ składający się z czystych pierwiastków. Za stan standardowy przyjmuje się przy tym taki stan pierwiastków, w którym poszczególne pierwiastki występują w warunkach normalnych, tj. pod ciśnieniem wynoszącym 0,101325 MPa i w temperaturze 298,15 K. Dla pierwiastków, które w warunkach normalnych występują w stanie gazowym, jako stan standardowy przyjmuje się gaz złożony z bimolekuł, tj.

H_2, O_2, N_2, Cl_2, F_2, ...

Dla gazów szlachetnych stanem standardowym jest gaz jednoatomowy, tj.

He, Ar, Ne, ...

Natomiast dla pozostałych pierwiastkow za stan standardowy przyjmuje się stan skondensowany (stały lub ciekły):

$C_{(s)}$, $Al_{(s)}$,$Mg_{(s)}$,$S_{(s)}$, ... $Hg_{(l)}$, ...

Energię tworzenia pierwiastków występujących w stanie standardowym przyjmuje się jako równą zeru. Energie (ciepła) związane z powstawaniem poszczególnych związków chemicznych określane są w związku z tym jako wielkości relatywne. Określają wielkość efektu energetycznego związanego z przejściem od stanu standardowego do danej substancji chemicznej. Za-

uważmy, że przy przyjęciu takiego układu odniesienia, energie tworzenia jednoatomowych gazów, np. H, O, N oraz $C_{(g)}$, $Al_{(g)}$, itp., są wielkościami różnymi od zera (por. tablica 1.2).

1.2.3. Przemiana w stałej objętości

Zgodnie z definicją ciepła wybuchu, wartość Q_v określa efekt przemiany zachodzącej w stałej objętości. W celu określenia ilości energii wydzielonej w czasie reakcji zachodzących w stałej objętości wprowadza się pojęcie ciepła tworzenia. Ciepło tworzenia danej substancji definiuje się poprzez efekt energetyczny, jaki towarzyszy powstaniu tej substancji z pierwiastków w stanie standardowym. ***Ciepłem tworzenia*** danej substancji nazywamy ilość energii, jaka wydzieli się przy powstaniu jednostki masy (jednego mola) danej substancji z pierwiastków w stanie standardowym, przy zachowaniu stałej objętości układu. Ciepło tworzenia danej substancji określane jest jako dodatnie, jeżeli przy powstawaniu z pierwiastków w stanie standardowym wydzielana jest energia, tj. gdy w wyniku przemiany następuje odprowadzenie energii (cieplnej) od układu, w którym zachodzi przemiana do otoczenia.

Zgodnie z definicją, ciepło tworzenia jest zatem równe tej ilości energii, jaką należy odprowadzić od układu, w którym zachodzi przemiana, po to, aby temperatura końcowa (temperatura produktów) stała się równa temperaturze układu w stanie wyjściowym. W związku z tym ciepło tworzenia danej substancji jest funkcją temperatury, w której zachodzi przemiana. W celu wprowadzenia niezależnej od temperatury wielkości, która charakteryzowałaby standardową energię (ciepło) przemiany struktury chemicznej, wprowadza się pojęcie ***ciepła tworzenia w temperaturze* 0 K**, $Q^{tw}(0\text{ K})$. Związek pomiędzy ciepłem tworzenia i-tej substancji w temperaturze T a ciepłem tworzenia w temperaturze zero stopni Kelvina (0 K) określony jest zależnością

$$Q_i^{tw} = E_{\text{stand}}(T) + Q_i^{tw}(0\,\text{K}) - E_i(T) \tag{1.4}$$

Zwykle, w tablicach termodynamicznych podawane są wartości ciepła tworzenia w temperaturze $T^0 = 298{,}15$ K.

Znajomość energii wewnętrznej danej substancji chemicznej w temperaturze T pozwala na wyznaczenie jej ciepła tworzenia w tej temperaturze. Jak widać ze wzoru (1.4), następuje to najłatwiej wtedy, gdy znana jest wartość ciepła tworzenia w temperaturze 0 K. Przykładowe zależności pomiędzy ciepłem tworzenia w temperaturze $T^0 = 298{,}15$ K oraz w temperaturze 0 K dla wodoru jednoatomowego oraz wody mają następującą postać

$$Q_{\mathrm{H}}^{tw}(298{,}15)=\frac{1}{2}E_{\mathrm{H}_2}(298{,}15)+Q^{tw}(0\mathrm{K})-E_{\mathrm{H}}(298{,}15) \tag{1.5}$$

oraz

$$Q_{\mathrm{H_2O}}^{tw}(298{,}15)=E_{h_2}(298{,}15)+\frac{1}{2}E_{\mathrm{O}_2}(298{,}15)+ \\ +Q_{\mathrm{H_2O}}^{tw}(0\mathrm{K})-E_{\mathrm{H_2O}}(298{,}15) \tag{1.6}$$

W tablicy 1.2 podano wartości energii wewnętrznej, ciepła tworzenia oraz wartości ciepła tworzenia w temperaturze 0 K dla typowych związków chemicznych występujących jako produkty wybuchu.

Tablica 1.2

Energia wewnętrzna i ciepła tworzenia typowych produktów wybuchu

	$E(298{,}15)$	Q^{tw} (0K)	$Q^{tw}(298{,}15)$
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
1	2	3	4
H	3,722	–216,03	–216,76
H_2	5,99	0	0
O	4,25	–246,78	–247,93
O_2	6,20	0	0
OH	6,33	–39,10	–39,34
$H_2O_{(g)}$	7,43	238,91	240,57
$H_2O_{(c)}$	13,29	286,29	282,11
N	3,72	–470,82	–471,44
N_2	6,19	0	0
NO	6,70	–90,76	–91,26
NH_3	7,56	–650,00	–642,43
$C_{(g)}$	4,06	–711,18	–716,67
CO	6,19	113,81	111,77
CO_2	6,87	393,14	393,51
$C_{(s)}$	1,05	0	0
CH_4	7,54	66,63	72,13
F	4,04	–77,27	–78,14
F_2	6,34	0	0
Cl	3,79	–119,62	–120,06
Cl_2	6,70	0	0
$Al_{(g)}$	4,44	–327,35	–327,22
$Al_{(s)}$	4,56	0	0

1.2.4. Entalpie tworzenia i praca zmiany objętości

W bardzo dużej ilości przypadków dogodnie jest rozpatrywać zmianę stanu układu przy warunku zachowania stałej wartości ciśnienia. Wynika to stąd, że wiele badań i pomiarów laboratoryjnych prowadzonych jest w warunkach stałej wartości ciśnienia (równego ciśnieniu atmosferycznemu). Przy określeniu zmiany energii układu przy stałym ciśnieniu, np. podczas powstawania danej substancji z pierwiastków w stanie podstawowym, miarą wielkości efektu energetycznego jest wartość zmiany entaplii układu. ***Entalpią tworzenia*** danej substancji chemicznej nazywamy ilość energii, jaką należy dostarczyć do układu dla utworzenia jednostki masy (jednego mola) danej substancji z pierwiastków w stanie standardowym, gdy przemiana odbywa się pod stałym ciśnieniem. Zgodnie z definicją, znak entalpii tworzenia danej substancji określony jest jako dodatni wtedy, gdy do jej powstania, z pierwiastków w stanie standardowym, niezbędne jest dostarczenie energii z zewnątrz. Jako przykład możemy rozpatrzyć dwutlenek węgla, którego powstanie z pierwiastków w stanie standardowym związane jest z wydzieleniem energii (ciepła). Znak entalpii tworzenia CO_2 określany jest w związku z tym jako ujemny, ponieważ przy przejściu od układu wyjściowego ($C_{(s)}$ i O_2) do układu końcowego (tj. CO_2) następuje utrata energii.

Podobnie jak w przypadku ciepła tworzenia, wartość entalpii tworzenia jest zależna od temperatury, w której następuje przemiana. Wprowadza się w związku z tym niezależną od temperatury ***entalpię tworzenia w temperaturze 0 K***, $\Delta_f H(0\text{K})$, która może być wykorzystana do określenia wartości entalpii tworzenia dla różnych temperatur przemiany

$$\Delta_f H_i(T) = H_i(T) + \Delta_f H_i(0\text{K}) - H_{\text{stand}}(T) \qquad (1.7)$$

Przy czym, zgodnie z konwencją

$$\Delta_f H(0\text{K}) = -Q^{tw}(0\text{K}) \qquad (1.8)$$

Rozpatrując zależność pomiędzy ciepłem tworzenia a entalpią tworzenia, należy uwzględnić pracę zmiany objętości. Przy powstawaniu danej substancji z pierwiastków w stanie standardowym, znak pracy zmiany objętości przyjmujemy jako dodatni wtedy, gdy objętość układu ulega zmniejszeniu. Przy uwzględnieniu tak określonej reguły znaków, zależność pomiędzy ciepłem tworzenia a entalpią tworzenia danej substancji chemicznej określona jest wzorem

$$Q^{tw}(T) = -\Delta_f H(T) - \Delta(pV) \qquad (1.9)$$

Zwykle, wartości ciepła i entalpii tworzenia podawane są dla ciśnienia normalnego (p^0 = 0,101325 MPa) i temperatury T^0 = 298,15 K (por. np. [6÷8]). Przyjmując, że substancje gazowe mogą być w tych warunkach opisane równaniem stanu gazu doskonałego, praca zmiany objętości odpowiadająca zmniejszeniu objętości o objętość zajmowaną przez jeden mol substancji gazowej wyniesie

$$\Delta(pV) = p^0 V^m(T^0) = 2{,}47894 \text{ kJ / mol}$$

gdzie przyjęto wartość stałej gazowej R = 8,31433 J/mol K [7].
W przypadku ciał stałych, przy określaniu wartości pracy zmiany objętości należy uwzględnić wartość objętości molowej, która dla i-tej substancji w stanie skondensowanym (ciekłym lub stałym), może być wyznaczona z zależności

$$V_{mi} = \frac{\mu}{\rho_0} \tag{1.10}$$

gdzie μ oznacza masę molową, zaś ρ_0 jest gęstością właściwą.

Znajomość wartości pracy zmiany objętości pozwala na łatwe wyznaczenie ciepła tworzenia przy znanej entalpii tworzenia i na odwrót. Entalpie i prace tworzenia typowych materiałów wybuchowych podane zostały w tablicy 1.3.

Tablica 1. 3

Entalpie i prace tworzenia typowych materiałów wybuchowych

Materiał wybuchowy		μ	$\Delta_f H(298{,}15)$	$\Delta(pV)$
nazwa	wzór chem.	g/mol	kJ/mol	kJ/mol
Pentryt	$C_5H_8O_{12}N_4$	316,1378	–531,60	29,73
Heksogen	$C_3H_6O_6N_6$	222,1170	61,55	22,20
Oktogen	$C_4H_8O_8N_8$	296,1560	47,30	29,73
Trotyl	$C_7H_5O_6N_3$	227,1330	–59,40	17,34
Tetryl	$C_7H_5O_8N_5$	287,1452	38,90	22,30
Nitrogliceryna	$C_3H_5O_9N_3$	227,0872	–370,70	21,06
Nitrometan	CH_3NO_2	61,0402	–113,00	7,43
Saletra amonowa	NH_4NO_3	80,0400	–365,50	11,15

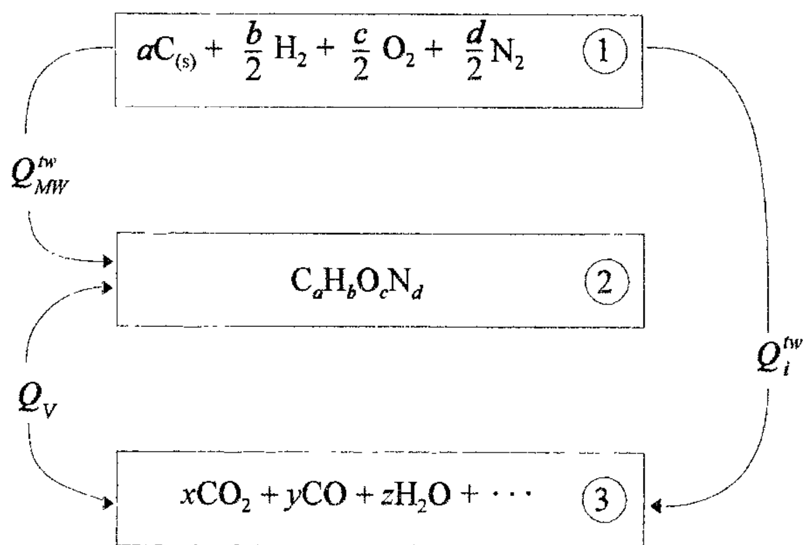
1.2.5. Określanie ciepła wybuchu. Prawo Hessa

Znajomość entalpii lub ciepła tworzenia zarówno dla produktów, jak i substancji wyjściowych, pozwala na określenie wynikowego bilansu energetycznego przemiany chemicznej, tj. ciepła wybuchu. Określenie wypadkowego efektu przemiany następuje przy tym według zasady, że na końcowy efekt energetyczny procesu chemicznego nie ma mają wpływu rodzaje oraz ilość etapów pośrednich, ale stan termodynamiczny produktów końcowych i materiału wyjściowego.

Zasada ta wypowiedziana została po raz pierwszy przez C. Hessa w 1840 r., jeszcze przed sformułowaniem pierwszej zasady termodynamiki. Stąd, ciepło wybuchu określane jest z ***prawa Hessa***, które może być sformułowane następująco:

Suma efektów cieplnych określonego ciągu reakcji chemicznych jest równa sumie efektów cieplnych dowolnych kolejnych reakcji o tych samych substancjach początkowych i końcowych.

W przypadku przemiany wybuchowej możemy rozważać powstanie produktów przemiany bezpośrednio z pierwiastków w stanie standardowym, bądź z wyodrębnieniem etapu pośredniego, na którym nastąpiło wytworzenie materiału wybuchowego. Zależność pomiędzy poszczególnymi efektami energetycznymi może być wówczas zilustrowana następującym diagramem.



Rys. 1.2. Określanie ciepła wybuchu z prawa Hessa

Zgodnie z prawem Hessa, ciepło wybuchu może być zatem obliczone jako różnica pomiędzy sumą ciepeł tworzenia produktów wybuchu a ciepłem tworzenia materiału wybuchowego

$$Q_v = \sum_{i=1}^{n} y_i Q_i^{tw} - Q_{MW}^{tw} \quad (1.11)$$

Znajomość wartości ciepła wybuchu, określona z powyższej zależności, pozwala na określenie energii wewnętrznej (oraz temperatury) produktów wybuchu. Zależność (1.3), podana w punkcie 1.2.1, ma charakter zależności definicyjnej. Do określenia liczbowej wartości ciepła wybuchu wykorzystywany jest natomiast wzór (1.11).

Jak widać z otrzymanych rezultatów, dla wyznaczenia ciepła wybuchu niezbędna jest znajomość składu chemicznego produktów wybuchu. Ponieważ skład chemiczny danej przemiany chemicznej zależy od warunków fizycznych, w jakich ta przemiana zachodzi, w punkcie 1.3 rozważymy najważniejsze cechy fizyczne, jakie towarzyszą przemianie wybuchowej. Natomiast w punkcie 1.4 przedstawione zostaną metody określania składu chemicznego produktów wybuchu.

1.2.6. Eksperymentalne określanie ciepła tworzenia

Rozwój współczesnej chemii kwantowej pozwala na określanie energii wiązań poszczególnych molekuł w wyniku modelowania teoretycznego. Jednakże, pomimo znacznego zaawansowania metod obliczeniowych, prowadzone rachunki mogą być w dalszym ciągu wykonywane jedynie dla molekuł o względnie prostej budowie. Ostatecznym sprawdzianem zarówno w zakresie dokładności obliczeń, jak i poprawności stosowanych metod, pozostają pomiary eksperymentalne.

Szeroko stosowanym sposobem określania wielkości energii towarzyszącej poszczególnym reakcjom chemicznym są pomiary kalorymetryczne. Pomiary ilości ciepła wymienianego podczas badanej przemiany chemicznej dokonywane są w przyrządach zwanych kalorymetrami. Zwykle, kalorymetr składa się z dwóch części: właściwego układu kalorymetrycznego, którego temperatura zmienia się w wyniku zajścia badanego procesu, oraz otaczającego układ płaszcza. Podstawową wielkością określającą charakterystykę cieplną kalorymetru jest tzw. stała kalorymetryczna. Stała kalorymetryczna równa jest wartości energii, która powoduje wzrost temperatury układu kalorymetrycznego o jeden stopień. Stałe kalorymetryczne wyznaczane są poprzez dokonanie pomiaru efektów przemian cieplnych znanych substancji wzorcowych. Ze względu na zmiany pojemności cieplnej ośrodków materialnych wraz z temperaturą pomiary kalorymetryczne dokonywane są w warunkach, gdy zmiany temperatury układu kalorymetrycznego nie prze-

kraczają kilku stopni. Pozwala to na zachowanie jednakowej wartości stałej kalorymetrycznej w trakcie pomiaru. Występuje szereg odmian kalorymetrów, różniących się cechami układu kalorymetrycznego oraz płaszcza, zwłaszcza w zakresie sposobów realizacji izolacji cieplnej układu kalorymetrycznego, zapewnienia izotermiczności procesu pomiarowego oraz metod oceny wpływu (kompensacji wpływu) wymiany termicznej pomiędzy układem kalorymetrycznym a płaszczem.

1.3. Dynamika i rodzaje przemian wybuchowych

1.3.1. Uwagi wstępne

Materiały wybuchowe są układami chemicznymi pozostającymi w relatywnie nietrwałej równowadze termodynamicznej. W celu wyprowadzenia układu ze stanu równowagi, tj. zapoczątkowania przemiany danego materiału wybuchowego niezbędne jest doprowadzenie z zewnątrz określonej ilości energii. Wzrost energii powoduje dekompozycję molekuł wyjściowego materiału wybuchowego. W wyniku reakcji pomiędzy produktami rozkładu powstają inne związki chemiczne, tworzy się inna równowagowa struktura chemiczna danej ilości materii, przy zachowaniu sumarycznego składu pierwiastkowego.

Ilość energii, która jest niezbędna do wyprowadzenia wyjściowego materiału wybuchowego ze stanu równowagi i zapoczątkowania przemiany struktury chemicznej układu, jest ściśle związana z budową molekularną rozpatrywanego materiału. Dla zapoczątkowania przemiany nie jest przy tym konieczne dostarczenie takiej ilości energii, która zapewni całkowity rozkład wyjściwego materiału wybuchowego na pojedyncze rodniki. W przypadku materiałów wybuchowych wiele reakcji egzotermicznych zachodzi bowiem również pomiędzy produktami częściowego rozkładu molekuł materiału wybuchowego. Wydzielona w tych reakcjach energia powoduje dalszy rozkład wyjściowego materiału, w następstwie czego następuje jego pełne przereagowanie.

Wielkość energii, niezbędnej do trwałego zapoczątkowania przemiany danego materiału reaktywnego (odniesiona do jednostki masy), nazywana jest ***energią aktywacji***.

Najprostszym sposobem realizacji przemiany danego materiału wybuchowego jest w związku z tym doprowadzenie do jednoczesnego wzrostu energii wewnętrznej rozpatrywanego materiału wybuchowego. Może to na-

stąpić np. w efekcie równomiernego podgrzewania całej objętości układu wybuchowego. W wyniku termicznej dekompozycji materiału, po osiągnięciu określonego etapu rozwoju zmian struktury chemicznej materii, tj. wytworzeniu dostatecznej ilości produktów pośrednich, następuje wówczas przyśpieszenie procesu i samorzutne, zachodzące w sposób wybuchowy, przereagowanie materiału reaktywnego. W praktyce, taki sposób realizacji przemiany materiału wybuchowego stosowany jest jednak dość rzadko.

Równomierny rozwój przemiany wybuchowej, w całej objętości zajmowanej przez materiał wybuchowy, może natomiast następować niekiedy w sposób niezamierzony i rozwinąć się jako zjawisko niekontrolowane. Jest to związane z tym, że ze względu na statystyczne fluktuacje energii własnej poszczególnych molekuł, w pojedynczych przypadkach, również w temperaturze otoczenia, może następować lokalna dekompozycja niewielkich grup molekuł wyjściowego materiału. Energia wydzielona w wyniku reakcji pomiędzy produtami rozkładu powoduje wówczas lokalny (punktowy) wzrost temperatury materiału wybuchowego. W większości przypadków, stopień dekompozycji materiałów wybuchowych w temperaturze otoczenia jest niewielki, ilość produktów reakcji rozkładu termicznego ma charakter śladowy, a ich udział (wpływ na globalne właściwości fizykochemiczne materiału) może być pominięty.

Jednakże, w zależności od rodzaju materiału wybuchowego oraz warunków, w jakich się znajduje (temperatura, czas przechowywania), stopień rozwoju reakcji autorozkładu może okazać się na tyle znaczący, że energia wydzielona w wyniku reakcji pomiędzy produktami lokalnego rozkładu materiału spowoduje wzrost średniej temperatury w całej objętości zajmowanej przez materiał wybuchowy. W określonych warunkach może wtedy dojść do wytworzenia samosprzężenia, tj. wzrostu ilości centrów lokalnego rozkładu spowodowanego wzrostem temperatury. Po przekroczeniu progu (etapu) określonego parametrami układu (ilość materiału wybuchowego, wielkość pomieszczenia lub pojemnika, w którym materiał się znajduje, wartość średniego współczynnika przewodnictwa cieplnego) następuje wówczas wykładniczy wzrost szybkości procesu, zaś przemiany zachodzące w materiale przyjmują charakter wybuchowy. Zjawisko takie nosi nazwę ***wybuchu cieplnego***. Możliwość niekontrolowanego rozwoju przemian struktury materiałów reaktywnych w wyniku aktywacji termicznej należy brać pod uwagę zwłaszcza przy przechowywaniu amunicji i środków bojowych.

Wzrost energii wewnętrznej w całej objętości wyjściowego materiału reaktywnego może nastąpić również w wyniku szybkiego (uderzeniowego) obciążenia. Zjawiska samorzutnego, rozwijającego się w sposób wybuchowy

zapłonu mieszanki paliwowo-powietrznej przy szybkim sprężaniu obserwowane są np. w silnikach spalinowych (tzw. stuki).

W większości projektowanych i stosowanych w praktyce układów wybuchowych zapoczątkowanie przemiany wybuchowej nie następuje jednocześnie w całej objętości zajmowanej przez materiał wybuchowy. W celu zapoczątkowania (inicjacji) przemiany dostarczana jest określona ilość energii która powoduje dekompozycję i zapoczątkowanie przemiany określonej ilości materiału wybuchowego. Energia wydzielona w wyniku reakcji pomiędzy produktami wymuszonego rozkładu (wymuszonego dostarczoną z zewnątrz energią) powoduje wówczas zarówno dalszy rozkład materiału w obszarze objętym wymuszoną aktywacją, jak również rozprzestrzenia się w głąb danej próbki materiału wybuchowego, powodując aktywację i objęcie przemianą kolejnych porcji materiału.

Trwałe zapoczątkowanie procesu przemiany wybuchowej następuje wówczas, gdy ilość energii wydzielonej w wyniku egzotermicznych reakcji zachodzących pomiędzy produktami rozkładu w obszarze aktywacji przewyższy energię potrzebną do podtrzymania procesu dekompozycji dalszych ilości materiału reaktywnego, przy uwzględnieniu energii traconej i odprowadzanej, np. poprzez wypromieniowanie, konwekcję itp. Obszar zapoczątkowania przemiany wybuchowej nazywamy ***obszarem (strefą) inicjacji***.

Podstawową wielkością, charakteryzującą proces inicjacji, jest wielkość energii niezbędnej do zapoczątkowania przemiany — ***energia inicjacji***, zwana często ***energią krytyczną*** (E_{kr}). Dodatkowymi parametrami określającymi warunki efektywnej inicjacji są: wielkość obszaru, w którym wydzielana jest doprowadzana z zewnątrz energia (V_{kr}) oraz czas, w którym następuje jej dostarczenie (t_{kr}).

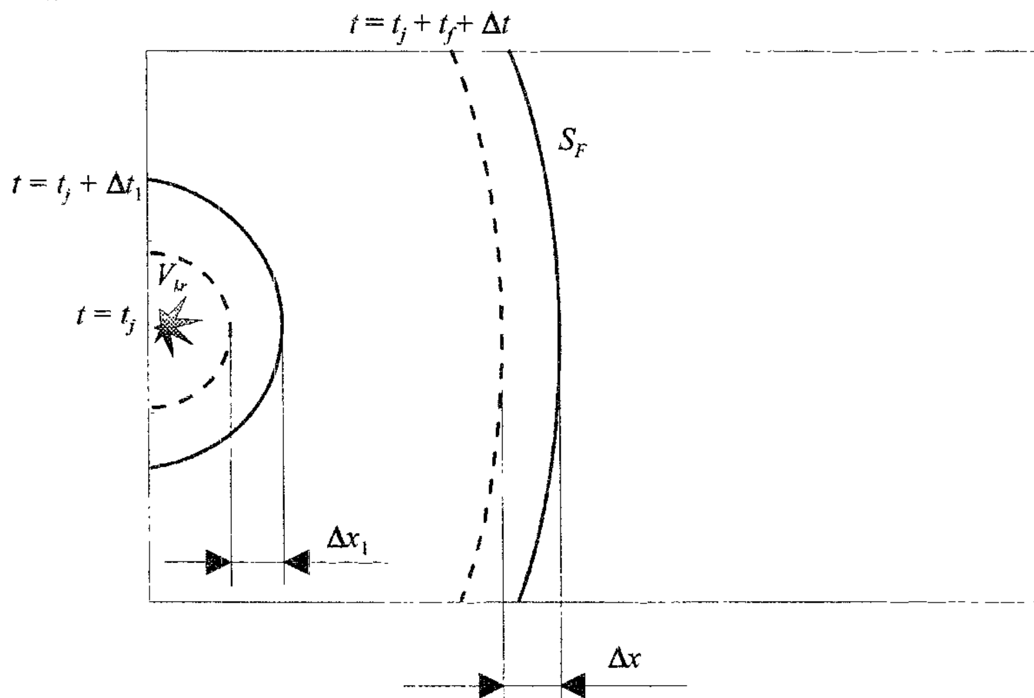
Zgodnie z przedstawionymi powyżej uwagami przemiana wybuchowa jest zatem w większości przypadków zjawiskiem dynamicznym, tj. charakteryzuje się określoną prędkością zmian w czasie i przestrzeni. Poniżej rozpatrzymy podstawowe czasowo-przestrzenne uwarunkowania przemiany wybuchowej.

1.3.2. Fala spalania

Stosowanych jest wiele sposobów dostarczania energii niezbędnej do zapoczątkowania przemiany materiału wybuchowego. Dostarczona z zewnątrz energia może mieć postać energii mechanicznej, tj. przyczyną wzrostu energii wewnętrznej materiału wybuchowego może być jego sprężanie lub energii termicznej, gdy wzrost energii materiału następuje w wyniku jego ogrzania. Prowadzone są również badania nad inicjacją materiałów wybuchowych obciążonych intensywnym strumieniem laserowym. W zależności

od sposobu inicjacji dalszy rozwój przemiany wybuchowej charakteryzuje się określonymi odmiennościami. W pierwszej kolejności rozważymy te cechy inicjacji oraz rozprzestrzeniania się przemiany w materiale wybuchowym, które można wyodrębnić jako wspólne dla wszystkich sposobów inicjacji oraz mechanizmów rozprzestrzeniania się przemiany.

Proces lokalnej inicjacji przemiany wybuchowej, w wyniku którego przemiana wybuchowa rozprzestrzenia się następnie w głąb obszaru wypełnionego materiałem wybuchowym, przedstawiony został schematycznie na rys. 1.3.



Rys. 1.3. Inicjacja i falowe rozprzestrzenianie się strefy przemian egzotermicznych w materiale wybuchowym

Na rysunku 1.3 symbolem V_{kr} oznaczony został obszar inicjacji, w którym następuje zapoczątkowanie przemiany. W wyniku przereagowania materiału wybuchowego, wypełniającego objętość krytyczną V_{kr}, wytworzona zostaje energia, która powoduje aktywację materiału w strefie o szerokości Δx_1, przylegającej bezpośrednio do obszaru inicjacji. Strefa Δx_1 charakteryzowana jest również przez wielkość Δt_1, tj. długość przedziału czasowego, w którym strefa Δx_1 objęta zostaje przemianą. Wielkości przedziałów Δx_1 i Δt_1 oraz ich wzajemna współzależność określone są przez własności konstytutywne materiału reaktywnego (wielkość energii oraz kinetyka reakcji aktywacji). W pewnym stopniu wielkości te zależą również od warunków inicjacji.

Przy odpowiednim doborze warunków inicjacji, następuje wytworzenie strefy przemian, która następnie, w kolejnych chwilach czasu, przemieszcza się w głąb materiału wybuchowego. Na rysunku 1.3 zaznaczone zostało położenie strefy przemian w obrębie materiału wybuchowego, po upływie czasu t_f. Strefa przemian rozdziela obszar zajmowany przez wyjściowy materiał od obszaru, w którym znajdują się produkty przemiany wybuchowej. Szerokość strefy przemian oznaczona została symbolem Δx, natomiast czas zajścia przemian w tej strefie przez Δt. Powierzchnia oddzielająca obszar objęty przemianami od wyjściowego materiału wybuchowego oznaczona została symbolem S_F.

W rezultacie powstaje w materiale wybuchowym sytuacja, w której cały obszar objęty przemianą możemy podzielić na trzy podobszary: ***nieprzereagowany materiał wyjściowy***, ***strefa przemian***, ***obszar produktów przemiany***. *Zjawisko przemieszczania się w ośrodku materialnym strefy zmian parametrów stanu i ruchu ośrodka nazywamy falą.* Możemy zatem stwierdzić, że w tych przypadkach, gdy w wyniku lokalnej inicjacji przemiana w materiale wybuchowym przemiesza się z określoną szybkością w czasie, rozprzestrzenianie się przemiany w obrębie materiału wybuchowego ma charakter ***falowy***. Dokładniejsze scharakteryzowanie właściwości fali przemian wymaga uwzględnienia rodzaju mechanizmów, według których następuje przekazywanie energii pomiędzy strefą reakcji a nieprzereagowanym materiałem.

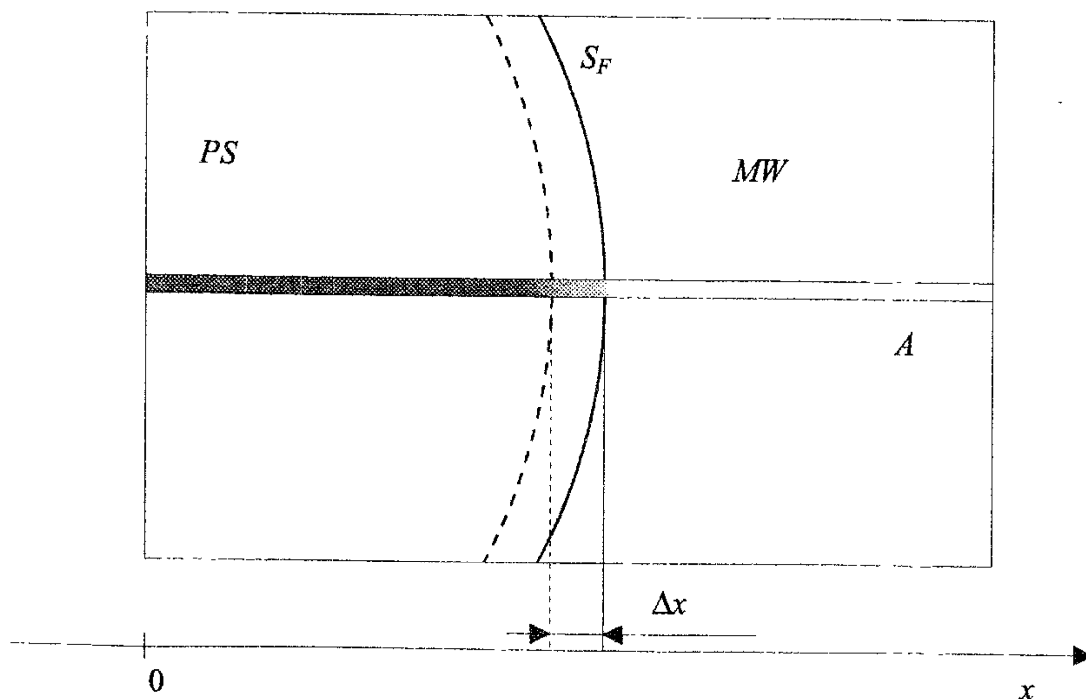
W czasie przemiany zachodzącej w materiale reaktywnym, energia wydzielana w przemianach egzotermicznych może rozprzestrzeniać się według dwóch głównych mechanizmów, poprzez przewodnictwo cieplne oraz w postaci fal nadciśnienia. W każdej przemianie, część energii wydziela i rozprzestrzenia się także w postaci energii promienistej (tj. promieniowania elektromagnetycznego). Jednakże, z wyjątkiem specyficznych przypadków (np. przy oświetlaniu materiału wybuchowego wiązką promieniowania laserowego), udział energii promienistej w procesie przekazywania energii wewnątrz materiału wybuchowego może być pominięty. W określonym stopniu, w każdej przemianie występuje również przekazywanie energii poprzez dyfuzję (np. penetracja nieprzereagowanego materiału przez wysokoenergetyczne rodniki). Ze względu na małą szybkość procesy dyfuzji mają jednak charakter lokalny. Ich znaczenie ujawnia się jedynie przy badaniu molekularnych stężeń reagentów w obszarze objętym przemianą.

W pierwszej kolejności rozpatrzymy przypadek, gdy dominującym mechanizmem rozwoju przemiany w materiale wybuchowym jest przewodnictwo cieplne. Fala przemian rozprzestrzeniająca się w materiale wybuchowym przyjmuje wówczas postać ***fali spalania***. Jest to przypadek relatywnie najprostszy, wymagana jest wówczas najmniejsza energia inicjacji, zarazem

jest to przemiana relatywnie prosta w obserwacji ze względu na niezbyt duże szybkości rozprzestrzeniana się. Ponadto, w określonych warunkach, fala spalania może być etapem wstępnym rozwoju procesu przemiany wybuchowej oraz przejścia, w wyniku przyśpieszenia, w naddźwiękową, stacjonarną formę wybuchu, tj. detonację.

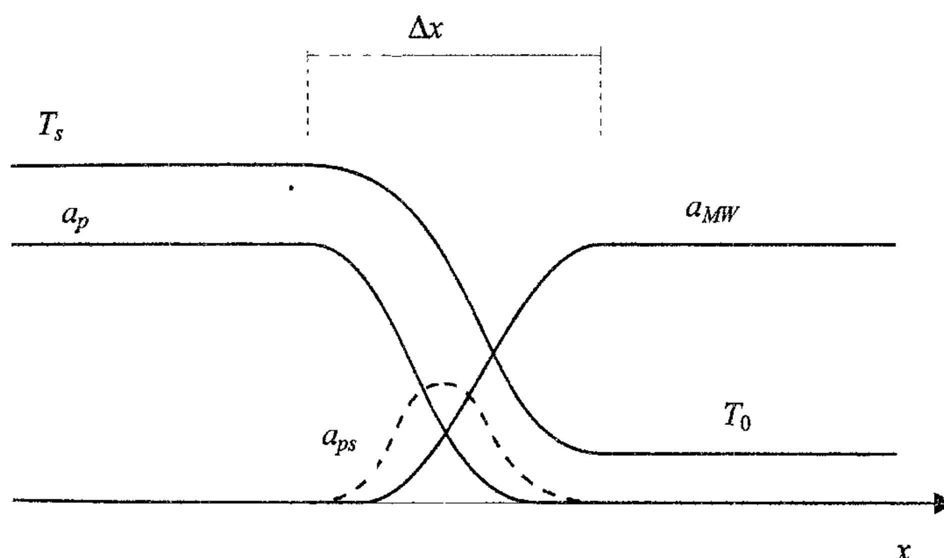
W celu przeprowadzenia rozważań wyodrębnimy w reagującym materiale wybuchowym wycinek cylindryczny o przekroju poprzecznym A (rys. 1.4). Przy wyborze dostatecznie małej wartości przekroju można wówczas rozpatrywać opis zjawiska w aproksymacji jednowymiarowej. Ujęcie jednowymiarowe pozwala na wyeliminowanie z opisu tych wszystkich cech, które związane są tylko z przestrzennym charakterem procesu, pozwala natomiast na skupienie uwagi na fizycznych aspektach zagadnienia (przepływu). Jednowymiarowy przekrój przez falę spalania rozprzestrzeniającą się w materiale wybuchowym przedstawiony został na rys. 1.5 (por. [9]).

Symbolami T_0 oraz T_s oznaczone zostały odpowiednio temperatura początkowa (materiału wyjściowego) oraz temperatura końcowa (temperatura produktów przemiany). Procesy zachodzące w fali spalania podzielić można na trzy podobszary: strefę podgrzania (aktywacji) materiału wyjściowego,



Rys. 1.4. Jednowymiarowa interpretacja fali przemian rozprzestrzeniającej się w materiale wybuchowym (x — długość ładunku)

strefę powstawania produktów pośrednich oraz strefę przereagowania, w której następuje ukształtowanie się końcowego składu produktów przemian. Układ podobszarów odpowiada mechanizmom przekazywania i wydzielania energii, jakie występują w fali spalania. W strefie aktywacji, w wyniku dopływu energii, głównie na drodze przewodnictwa cieplnego, następuje dekompozycja wyjściowego materiału. Odpowiada to zmniejszaniu się stężenia wyjściowego materiału (a_{MW}). W wyniku reakcji pomiędzy produktami rozkładu materiału wyjściowego powstaje szereg związków chemicznych, które nie są obserwowane w końcowym składzie produktów przemiany (a_{ps}). Zmiana stężenia produktów pośrednich zaznaczona została linią przerywaną. W strefie powstawania końcowych produktów przemiany, wydziela się większość energii, zaś temperatura osiąga końcową wartość.



Rys. 1.5. Rozkłady temperatury oraz stężenia reagentów w stacjonarnej fali spalania (x — długość ładunku)

Wydzielanie energii w strefie spalnia powoduje lokalny wzrost ciśnienia w obszarze fali spalania (tj. w przedziale Δx na rys. 1.5). Stąd, w czasie rozwoju procesu spalania, następuje wytwarzanie (generowanie) elementarnych fal nadciśnienia w kolejnych chwilach czasu w miarę przemieszczania się fali spalania w materiale wybuchowym. Ponieważ przepływ energii w obrębie fali spalania (tj. od strefy powstawania produktów końcowych do strefy dekompozycji) odbywa się w drodze przewodnictwa cieplnego, szybkość rozprzestrzeniania się fali spalania jest zwykle znacznie mniejsza od szybkości rozprzestrzeniania się elementarnych fal nadciśnienia, które przemieszczają się z prędkością małych zaburzeń (tj. prędkością dźwięku).

Przy spalaniu pod ciśnieniem otoczenia (w otwartej atmosferze), szybkości rozprzestrzeniania się fali spalania w typowych materiałach (mieszaninach) wybuchowych są rzędu kilku, kilkunastu metrów na sekundę. Stąd, w strefie spalania, a także w produktach przemiany oraz w materiale wybuchowym, występują zwykle niewielkie różnice ciśnienia. W przypadku, gdy spalanie zachodzi w przestrzeni zamkniętej (w pomieszczeniu, zbiorniku), rozprzestrzenianie się elementarnych fal nadciśnienia powoduje wyrównywanie ciśnienia w całej przestrzeni, w której zachodzi przemiana. Typowe dla rozwoju procesu spalania jest zatem występowanie jednakowej wartości ciśnienia w strefie spalania, produktach przemiany i materiale wyjściowym. Dlatego też, na rys. 1.5 nie został zaznaczony rozkład ciśnienia.

1.3.3. Wybuch i detonacja

Wartość ciśnienia w reagującym ośrodku wywiera wpływ na szybkość rozprzestrzeniania się fali spalania. Dla prochów i paliw rakietowych, obserwowana jest potęgowa zależność szybkości spalania od ciśnienia [10]

$$u = u_1 \, p^n \tag{1.12}$$

gdzie przez u_1 oznaczona została tzw. liniowa szybkość spalania [11]. Wartość wykładnika n zmienia się w przedziale od 0,7 do 1, przy czym dla dużej grupy materiałów wybuchowych (prochów), przyjmowane jest $n = 1$.

W każdym przypadku, strefa przemian egzotermicznych, jaką jest fala spalania, będzie zarazem źródłem elementarnych fal nadciśnienia. Źródłem zmian ciśnienia są wydzielane w kolejnych chwilach porcje energii, które powodują wzrost temperatury i ciśniena produktów przemiany. Wytworzone lokalne nadwyżki ciśnienia rozprzestrzeniają się na otaczający ośrodek w postaci fal nadciśnienia.

Występują zatem wzajemne powiązania pomiędzy parametrami rozwoju procesu spalania (jego szybkością), a wielkością ciśnienia w ośrodku objętym przemianą (w strefie przemiany). Ze względu na charakter zależności pomiędzy polem ciśnienia w układzie materialnym objętym przemianą a parametrami procesu (fali) spalania, możemy wyróżnić dwie sytuacje:

1. Gdy spalanie zachodzi z niezbyt dużą prędkością i istnieje możliwość swobodnego rozchodzenia się fal nadciśnienia wytwarzanych w strefie spalania (np. przy spalaniu w otwartej atmosferze). Wtedy ustala się stacjonarny obraz procesu spalania: fala spalania propaguje się ze stałą prędkością, zaś ciśnienie w strefie spalania niezbyt różni się od ciśnienia w otaczającym

ośrodku (atmosferze). Wewnętrzna struktura fali spalania (rozkład stężeń poszczególnych reagentów w obszarze fali spalania, rozkład temperatury) pozostaje wówczas stała w czasie. Taką falę nazywamy ***stacjonarną falą spalania***.

2. Gdy materiał charakteryzuje się dużą prędkościa spalania, wówczas fale nadciśnienia generowane w kolejnych chwilach czasu, gdy przemiana obejmuje kolejne porcje materiału wybuchowego, nie są w stanie doprowadzić do wyrównania ciśnienia pomiędzy strefą spalania a otaczającym ośrodkiem. W rezultacie, w strefie przemiany i w przylegającym do niej obszarze następuje lokalny wzrost ciśnienia. Wzrost ciśnienia w obszarze objętym spalaniem powoduje przyspieszenie procesu spalania i wzrost szybkości rozprzestrzeniania się fali spalania. W takim przypadku, w czasie rozwoju procesu spalania, zarówno szybkość, jak i poszczególne wielkości charakteryzujące falę spalania, tj. szerokość strefy aktywacji, rozkład stężenia produktów pośrednich itp., ulegają zmianom w czasie. Mówimy, że proces spalania ma wówczas charakter ***niestacjonarny***, zaś wytworzona fala spalania jest niestacjonarną falą spalania.

Inną cechą procesu spalania jest to, że wpływ na przebieg procesu wywierają warunki zewnętrzne, w jakich spalanie zachodzi. W szczególności, znaczny wzrost ciśnienia w obszarze objętym spalaniem może nastąpić wówczas, gdy przemiana zachodzi w zamkniętej objętości lub gdy występują inne ograniczenia przestrzenne (np. hamowanie wstecznego rozlotu produktów przemiany), utrudniające lub obniżające szybkość rozprzestrzeniania się elementarnych fal nadciśnienia generowanych w strefie spalania w kolejnych chwilach czasu. Rozwój procesu przemiany przyjmuje wówczas charakter niestacjonarny, bowiem spalanie odbywa się przy zmieniających się w czasie wartościach ciśnienia. Ze względu na charakter procesu, można zwykle wyróżnić dwa jego etapy:

a) gdy spalanie odbywa się z relatywnie małą szybkością na tyle, że elementarne fale nadciśnienia wytwarzane w strefie spalania powodują równomierny wzrost ciśnienia w całej objętości, w której zachodzi proces. Przemiana zachodzi wówczas przy jednakowej wartości ciśnienia w obszarze objętym przemianą, jest to jednakże wartość ciśnienia zmienna w czasie;
b) gdy szybkość spalania jest na tyle duża, że elementarne fale nadciśnienia, które rozprzestrzeniają się z prędkością małych zaburzeń (prędkością dźwięku), nie są w stanie doprowadzić do wyrównania ciśnienia w strefie spalania i obszarze przylegającym. W takim przypadku, pomimo że w całej objętości objętej przemianą następuje wzrost ciśniena, rozkład ciśnienia pozostaje przestrzennie nierównomierny. Strefa przemiany wyróżnia się

wtedy relatywnie największą wartością ciśnienia, spośród całego układu w którym przemiana zachodzi.
W obydwu przypadkach przemiana rozwija się w sposób niestacjonarny. Etap drugi może rozwinąć się jako następstwo pierwszego, chociaż w wielu przypadkach, zwłaszcza gdy materiał wybuchowy charakteryzuje się dużą szybkością spalania, proces przemiany wybuchowej od samego początku, charakteryzuje się nierównomiernym rozwojem w czasie oraz przestrzeni i wskazanie (wyodrębnienie) etapu pierwszego jest trudne.

Ze względu na wzajemną zależność szybkości spalania od wartości ciśnienia oraz intensywności generacji elementarnych fal nadciśnienia od ilości energii wydzielonej w jednostce czasu (tj. od szybkości przemiany), przyjęcie formy niestacjonarnej prowadzi do znacznego przyśpieszenia procesu spalania. Osiągnięcie dużej szybkości przemiany materiału wybuchowego powoduje wytworzenie impulsu fal nadciśnienia, niekiedy o dużej intensywności. Jak wiadomo, szybkość rozprzestrzeniania się intensywnych fal nadciśnienia, w powietrzu oraz innych ośrodkach materialnych, zależy od ich intensywności. Ponieważ dany impuls fal nadciśnienia składa się z fal nadciśnienia o różnej intensywności, zaś szybkość rozprzestrzeniania się fal bardziej intensywnych jest większa od szybkości propagacji fal o małej amplitudzie (w tym fal dźwiękowych), następuje ustalenie jednej prędkości rozprzestrzeniania się całej grupy fal, przy czym prędkość ta określona jest przez największą wartość nadciśnienia przenoszoną przez falę. Ciśnienie na czole intensywnej fali nadciśnienia zmienia się wówczas w sposób skokowy, zaś fala nosi nazwę ***fali uderzeniowej***.

Szersze informacje o właściwościach fal uderzeniowych oraz o formalizmie matematyczno-fizycznym stosowanym przy opisie ich rozprzestrzeniania się i oddziaływania z ośrodkami materialnymi o różnych właściwościach znaleźć można w pracy [12], gdzie podana jest również obszerna literatura przedmiotu.

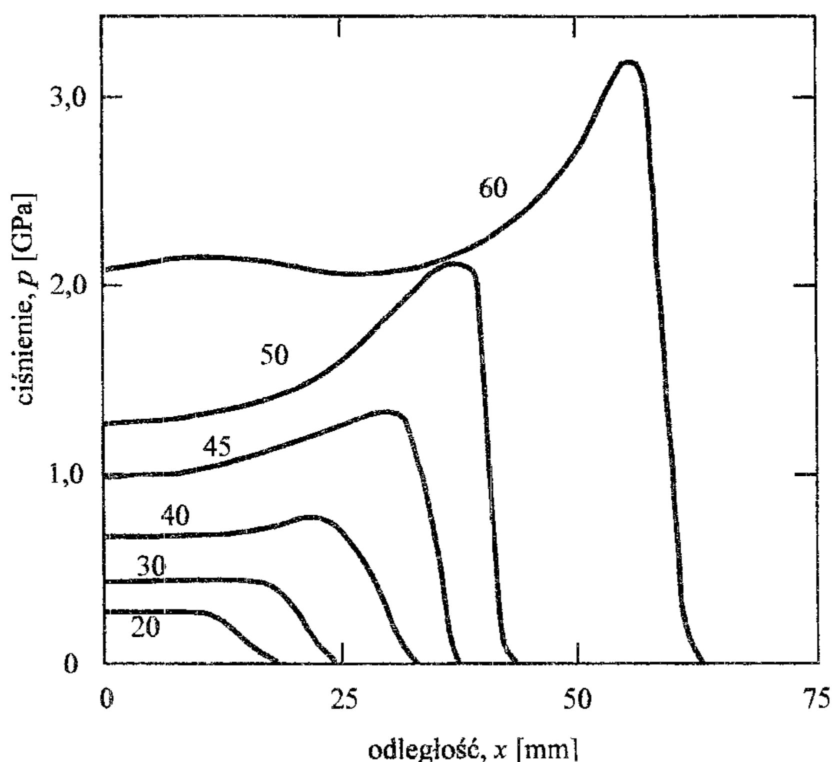
Niestacjonarny rozwój procesu spalania jest jednym z ważniejszych źródeł fal uderzeniowych, spotykanym w praktyce i zastosowaniach technicznych. Zjawisko wytworzenia silnej fali uderzeniowej w wyniku szybkiej przemiany materiału wybuchowego nazywamy wybuchem. Uwzględniając wprowadzone dotychczas pojęcia, możemy w związku z tym sformułować następującą definicję zjawiska wybuchu, będącą rozwinięciem definicji podanej w punkcie 1.1:
Wybuch jest to niestacjonarnie rozprzestrzeniająca się fala przemian egzotermicznych materiału wybuchowego, której wynikiem jest wytworzenie intensywej fali nadciśnienia, zwykle fali uderzeniowej, w otaczającym ośrodku.

Jak możemy zauważyć, podane powyżej uściślone sformułowanie pojęcia wybuchu określa inny zakres znaczeniowy słowa wybuch w stosunku do definicji podanej w punkcie 1.1. Defincja podana w punkcie 1.1 jest przydatna przy określaniu różnych zjawisk i procesów, które zachodzą w sposób wybuchowy. Natomiast w odniesieniu do przemiany materiału wybuchowego — terminu wybuch używamy w węższym znaczeniu dla określenia jednego z trzech rodzajów przemian, jakim może podlegać materiał wybuchowy. Dotychczas omówione zostały dwa rodzaje przemian jakim może podlegać materiał wybuchowy, tj. spalanie i wybuch. W celu scharakteryzowania trzeciej fomy, w jakiej może zachodzić przemiana materiału wybuchowego, rozważymy warunki rozwoju wybuchu przy dużych szybkościach rozwoju procesu.

Należy przypuszczać, że wzrost szybości niestacjonarnej fali przemian, który jest spowodowany powstawaniem sprzężenia pomiędzy szybkością procesu spalania a intensywnością wytwarzania elementarnych fal nadciśnienia, które ten wzrost stymulują, nie może być nieograniczony. Powinna zatem istnieć maksymalna wartość szybkości rozprzestrzeniania się przemiany w danym materiale wybuchowym. W inny sposób zagadnienie to można sformułować jako pytanie, czy istnieje możliwość optymalizacji procesu przemiany materiału wybuchowego. W przypadku niestacjonarnego rozwoju procesu wybuchu możliwych jest bowiem wiele sposobów i wariantów, według których może zachodzić przemiana danej ilości materiału wybuchowego. Przy zastosowaniach praktycznych, jak również ze względów poznawczych, powstaje zatem zagadnienie, w jakich warunkach przemiana danej ilości materiału wybuchowego może być określona jako optymalna pod względem oczekiwanych skutków (np. energetycznych) przemiany.

Rozważymy rozwój w czasie niestacjonarnej przemiany, jaka zachodzi w granulowanym wysokoenergetycznym (Q_v = 5,48 MJ/kg) materiale wybuchowym składającym się z ziaren o średnicach 0,1 mm [13]. Rozkłady ciśnienia dla kolejnych chwil podane zostały na rysunku 1.6. Wartości czasu podano w mikrosekundach. Rozpatrywany jest rozwój procesu w układzie jednowymiarowym (łożu prochowym), przy zablokowaniu możliwości wstecznego wypływu produktów przemiany.

W początkowym okresie procesu, dla czasu 20 µs, szybkość rozprzestrzeniania się fal nadciśnienia jest nieznacznie większa od szybkości propagacji fali spalania. Wzrost ciśnienia, od ciśnienia wyjściowego do ciśnienia w produktach spalania następuje wówczas w sposób ciągły. Ze względu na ograniczenie wstecznego wypływu produktów spalania, przereagowywanie



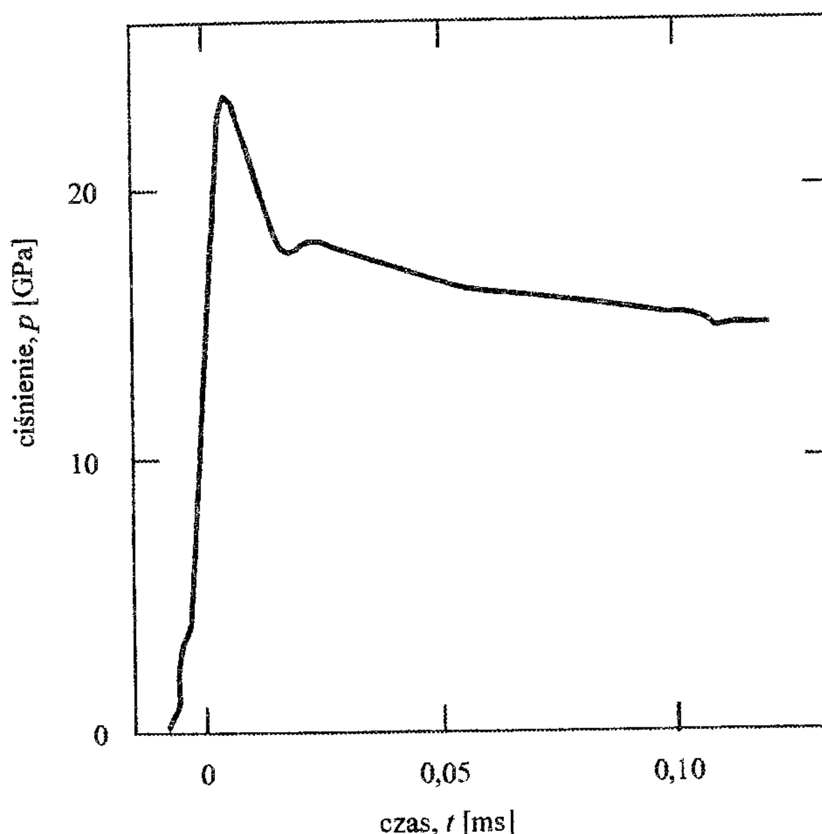
Rys. 1.6. Zmiana ciśnienia w niestacjonarnej fali spalania rozprzestrzeniającej się w granulowanym wysokoenergetycznym materiale wybuchowym [13]

kolejnych porcji materiału powoduje znaczny wzrost ciśnienia w produktach przemiany. Rozprzestrzeniające się fale nadciśnienia, powodują wzrost ciśnienia w strefie przemiany (spalania), co powoduje przyspieszenie szybkości rozprzestrzeniania się przemiany w materiale wybuchowym. W rezultacie, po upływie określonego czasu, następuje wzrost szybkości fali spalania tak, że dochodzi do połączenia (sprzężenia) fali nadciśnienia z falą przemian. Efekt ten, jeszcze słabo widoczny dla czasu 45 μs, jest już wyraźnie zaznaczony dla czasu 50 μs.
Tak więc, po upływie 50 μs, rozpoczyna się formowanie wyraźnie wydzielonej strefy przemian, w której ciśnienie jest znacznie większe niż w produktach wybuchu. Czoło sprzężonej ze strefą przemian fali nadciśnienia rozprzestrzenia się jako czoło fali uderzeniowej. Powstanie fali przemian sprzężonej z falą uderzeniową jest w pełni widoczne dla czasu 60 μs.

Powstaje zatem pytanie, czy tak rozprzestrzeniająca się fala przemian pozostaje zawsze falą niestacjonarną, czy też istnieje ograniczenie wartości prędkości, jaką może uzyskać niestacjonarna fal przemian w materiale wybuchowym. Jak się okazuje, dla każdego materiału wybuchowego istnieje górna granica, jaką może w danych warunkach uzyskać niestacjonarna fala egzo

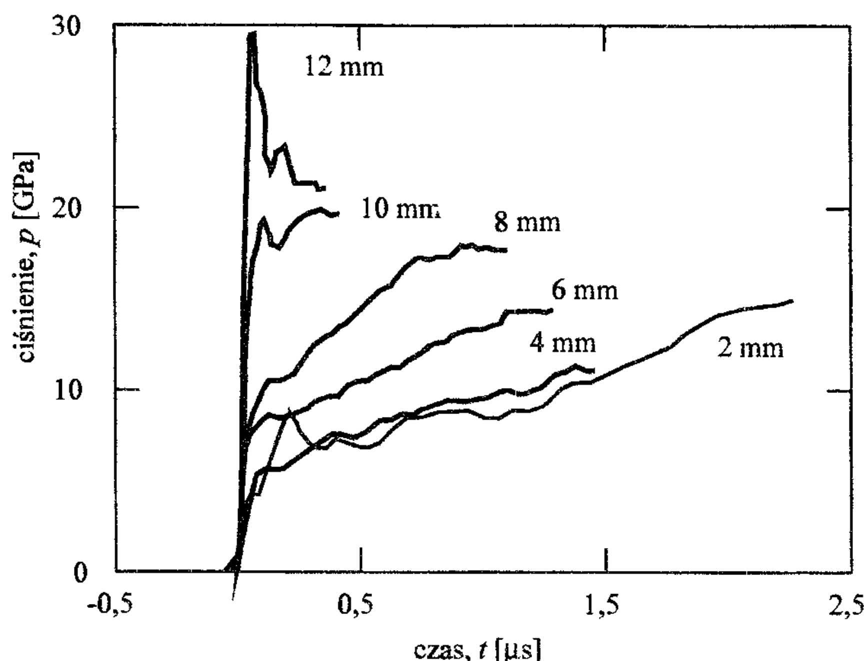
termicznych przemian struktury chemicznej materiału. Falę taką nazywa się ***falą detonacyjną***.

Wartość prędkości rozprzestrzeniania się fali detonacyjnej jest stała. Fala detonacyjna rozprzestrzenia się w materiale wybuchowym jako fala stacjonarna. Dla danego materiału wybuchowego, szerokość strefy przemian związanej z falą detonacyjną, wielkość osiąganego ciśnienia, jak również parametry termodynamiczne fali detonacyjnej (skład chemiczny produktów przemiany) są wielkościami stałymi. Eksperymentalny profil ciśnienia dla fali detonacyjnej przedstawiony został na rys. 1.7.



Rys. 1.7. Eksperymentalny profil ciśnienia w fali detonacyjnej [14]

Przedstawiony powyżej sposób wytworzenia fali detonacyjnej w wyniku przejścia niestacjonarnej fali spalania w falę detonacyjną, tzw. DDT (deflagration-to-detonation-transition) nie jest jedyną metodą wytworzenia fali detonacyjnej w materiale wybuchowym. Bardzo często, fala detonacyjna wytwarzana jest w wyniku wprowadzenia do materiału wybuchowego intensywnej fali uderzeniowej. Fala uderzeniowa spręża materiał wybuchowy, powoduje szybki wzrost jego energii wewnętrznej (temperatury), co prowadzi do dekompozycji i zapoczątkowania reakcji przemiany wybuchowej.



Rys. 1.8. Uderzeniowa inicjacja fali detonacyjnej [15]

Proces formowania się fali detonacyjnej w wyniku uderzeniowego obciążenia materiału wybuchowego przedstawiony został na rys. 1.8.

Poszczególne krzywe przedstawione na rys. 1.8 przedstawiają zmianę w czasie ciśnienia na różnych odległościach od powierzchni obciążonego uderzeniowo materiału wybuchowego. Na głębokości 2 mm widoczny jest jeszcze rozkład ciśnienia odpowiadający wymuszającej fali uderzeniowej, nie występuje natomiast prawie żaden wpływ materiału wybuchowego na kształt profilu ciśnienia. Na kolejnych odległościach od powierzchni inicjacji w zakresie od 4 do 8 mm, wpływ energii wydzielonej w wyniku przemian egzotermicznych zachodzących w materiale wybuchowym widoczny jest na pewnej odległości od czoła inicjującej fali uderzeniowej. Następuje bowiem znaczący wzrost ciśnienia. Na głębokości 10 mm oraz w pełni na głębokości 12 mm wyraźnie widoczne jest uformowanie się fali detonacyjnej, która następnie samoczynnie rozprzestrzenia się w materiale wybuchowym.

Prędkość i paramtery fali detonacyjnej określone są własnościami konstytutywnymi danego materiału wybuchowego oraz początkowymi wartościami parametrów stanu materiału, tj. początkową wartością gęstości właściwej i ciśnienia. Własności fali detonacyjnej nie zależą natomiast od warunków zewnętrznych, w jakich znajduje się materiał, w szczególności na przykład od tego, czy materiał znajduje się w otwartej atmosferze, czy też w obudowie (metalowej). Przy przemianie zachodzącej w sposób detonacyjny, uzyskiwana jest największa szybkość przemiany, wydziela się największa

ilość energii, uzyskiwane są największe wartości ciśnienia, jakie można otrzymać przy przemianie danego materiału wybuchowego.

Szersze omówienie zagadnień związanych z procesem rozprzestrzenia-nia się fali detonacyjnej znaleźć można w pracy [18]. Przedstawiono w niej zarówno szereg podstawowych właściwości fali detonacyjnej, jak również rozpatrzono wiele przypadków oddziaływania fali detonacynej z ota-czającymi ośrodkami materialnymi. Podana została również obszerna biblio-grafia problemu.

W niniejszej pracy przedstawimy tylko niektóre zagadnienia związane z opisem fali detonacyjnej. W szczególności rozpatrujemy te zależności, które są niezbędne do określenia związku pomiędzy wartościami parametrów charakteryzujących falę detonacyjną a stanem termodynamicznym i składem chemicznym produktów przemiany materiału wybuchowego.

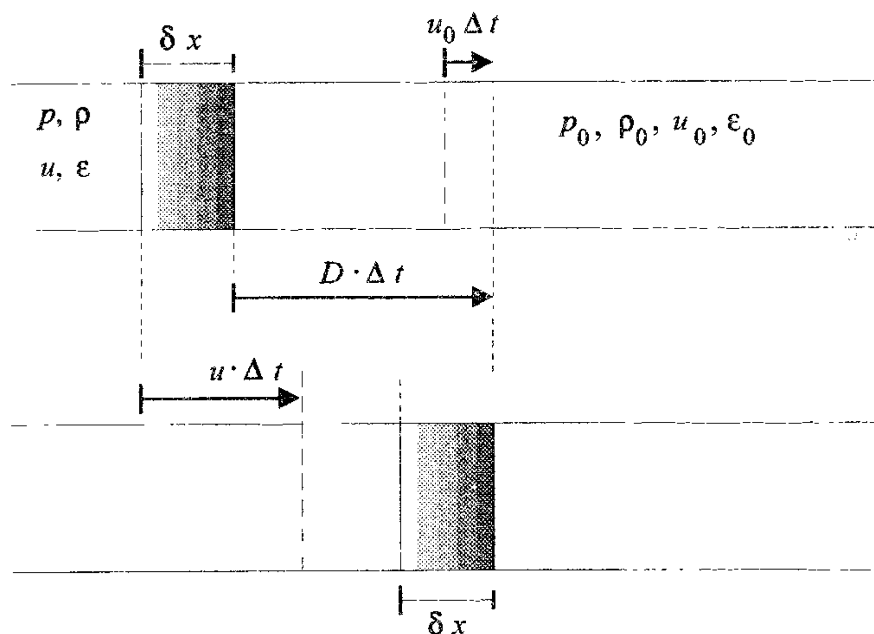
1.4. Stacjonarna fala detonacyjna

1.4.1. Prawa zachowania i podstawowe zależności

Fala detonacyjna rozprzestrzenia się w materiale wybuchowym jako stacjonarna fala przemian egzotermicznych, przy czym szybkość rozprze-strzeniania się fali detonacyjnej jest naddźwiękowa w stosunku do wyjścio-wego materiału wybuchowego. W celu określenia wzajemnych zależności pomiędzy wielkościami charakteryzującymi ruch oraz stan termodynamiczny wyjściowego materiału wybuchowego oraz produktów przemian za-chodzących w fali detonacyjnej, rozważymy położenie strefy przemian w dwóch kolejnych chwilach, różniących się o wartość Δt, tak jak to zostało przedstawione na rys. 1.9.

Wydzielimy do rozważań przemieszczającą się wraz z frontem fali de-tonacyjnej strefę reakcji chemicznych, w której zachodzą niestacjonarne reakcje przemiany wybuchowej. W przypadku stacjonarnej fali detonacyjnej, szerokość strefy reakcji chemicznych, oznaczona na rys. 1.9 symbolem δx, jest stała.

W celu określenia zależności pomiędzy parametrami stanu i ruchu wyj-ściowego materiału wybuchowego i produktów detonacji wykorzystamy prawa zachowania masy, pędu i energii, opisujące ruch ośrodka materialnego ([12, 17]).



Rys. 1.9. Rozprzestrzenianie się stacjonarnej fali detonacyjnej

Ponieważ ilość materiału wpływająca do strefy przemian oraz ilość materiału opuszczająca strefę detonacji powinny być jednakowe (co wynika z założenia o stacjonarności przepływu), otrzymujemy następującą zależność określającą zmianę gęstości ośrodka przed i za strefą przemian chemicznych

$$\rho \cdot A \cdot \Delta t \cdot (D - u) = \rho_0 A \cdot \Delta t \cdot (D - u_0) \tag{1.13}$$

gdzie przez A oznaczona została powierzchnia poprzecznego przekroju przepływu (interpretacja A, jak na rys. 1.4). Symbolami p, ρ, u i ε oznaczone zostały odpowiednio ciśnienie, gęstość właściwa, prędkość masowa oraz energia wewnętrzna. Indeks „0" odnosi się do wyjściowego materiału wybuchowego. Symbolem D oznaczona została szybkość rozprzestrzeniania się fali detonacyjnej. Ponieważ warunek (1.13) nie może zależeć od wielkości powierzchni kontrolnej A oraz od wielkości przedziału czasowego Δt, zachodzi zatem

$$\rho \cdot (D - u) = \rho_0 \cdot (D - u_0) \tag{1.14}$$

Zmianę pędu określamy zgodnie z zasadą Newtona, która mówi, że zmiana pędu układu jest równa iloczynowi siły i czasu jej działania. Siłami wymuszającymi są ciśnienia przed i za frontem fali detonacyjnej. Stąd

$$p \cdot A \cdot \Delta t - p_0 \cdot A \cdot \Delta t = \rho \cdot (D-u) \cdot A \cdot \Delta t \cdot u - \rho_0 \cdot (D-u_0) \cdot A \cdot \Delta t \cdot u_0 \tag{1.15}$$

ze względu na równość masy wpływającej i wypływającej ze strefy detonacji, po uwzględnieniu (1.13), równanie (1.15) zapisać możemy w postaci

$$p \cdot A \cdot \Delta t - p_0 \cdot A \cdot \Delta t = \rho \cdot (D-u) \cdot A \cdot \Delta t \cdot (u-u_0) \tag{1.16}$$

przy uwzględnieniu niezależności od A i Δt, otrzymujemy następującą postać zasady zachowania pędu dla przepływów z intensywnymi zmianami parametrów przepływu w obrębie strefy nieciągłości przepływu

$$p - p_0 = \rho \cdot (D-u) \cdot (u-u_0) \tag{1.17}$$

Zauważmy, że równania (1.14) i (1.17) nie zawierają informacji o tym, że w strefie detonacji wydzielana jest energia. Równania te są tożsame z równaniami wyprowadzanymi dla przepływów z intensywnymi zmianami parametrów przepływu w obrębie strefy nieciągłości przepływu (falami uderzeniowymi) [12].

Przy praktycznym wykorzystaniu równania zachowania masy i pędu przedstawiane są zwykle w innej postaci, w której parametry charakteryzujące ruch produktów przemiany (D, u) wyrażane są przez parametry stanu (p, ρ).

Określając z pierwszego równania

$$u = D - \frac{\rho_0}{\rho} D + \frac{\rho_0}{\rho} u_0 \tag{1.18}$$

i podstawiając następnie do drugiego równania (tj. (1.17)) otrzymujemy

$$p - p_0 = \rho_0 (D-u_0) \cdot \left(D - \frac{\rho_0}{\rho} D + \frac{\rho_0}{\rho} u_0 - u_0 \right) \tag{1.19}$$

Porządkując powyższe równanie względem $D-u_0$ otrzymujemy z kolei

$$p-p_0=\rho_0(D-u_0)\cdot\left(D-u_0-\frac{\rho_0}{\rho}(D-u_0)\right) \tag{1.20}$$

lub

$$p-p_0=\rho_0(D-u_0)\cdot(D-u_0)\cdot\rho_0\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}\right) \tag{1.21}$$

Stąd uzyskujemy w sposób bezpośredni znane wyrażenie na prędkość rozprzestrzeniania się fali silnej nieciągłości w ośrodku materialnym

$$D=u_0+\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{p-p_0}{\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}}} \tag{1.22}$$

Natomiast, po podstawieniu D określonego wzorem (1.22) do zależności (1.18), otrzymujemy

$$u-\frac{\rho_0}{\rho}u_0=\left(u_0+\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{p-p_0}{\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}}}\right)\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right) \tag{1.23}$$

skąd, po przekształceniach

$$u-\frac{\rho_0}{\rho}u_0=u_0\left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)+\sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}\right)} \tag{1.24}$$

otrzymujemy znany wzór na prędkość masową w fali silnej nieciągłości

$$u-u_0=\sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}\right)} \tag{1.25}$$

Wzory (1.22) i (1.25) są wspólne zarówno dla teorii fal uderzeniowych jak i teorii detonacji. Prawa zachowania masy i pędu określają podstawow

zależności charakteryzujące zmianę parametrów ruchu i stanu ośrodka, niezależnie od tego, czy i jakiego rodzaju zmiany stanu ośrodka zachodzą w czasie jego kompresji w fali uderzeniowej, czy też zachodzą w nim reakcje chemiczne, w wyniku których ulega zmianie struktura konstytutywna ośrodka, tak jak to ma miejsce w fali detonacyjnej.

Wpływ energii wydzielonej w czasie przemian zachodzących w strefie detonacji określimy rozważając zasadę zachowania energii w fali przepływu. Uwzględniając energię wyjściowego materiału wybuchowego i energię produktów wybuchu, pracę sił ciśnienia oraz wydzieloną w czasie przemian chemicznych energię Q (odniesioną do jednostki masy), otrzymujemy następującą postać zasady zachowania energii w fali detonacyjnej

$$\left(\varepsilon+\frac{u^2}{2}\right)\cdot\rho\cdot(D-u)\cdot A\cdot\Delta t-\left(\varepsilon_0+\frac{u_0^{\,2}}{2}\right)\cdot\rho_0\cdot(D-u_0)\cdot A\cdot\Delta t= \qquad (1.26)$$
$$=p\cdot u\cdot A\cdot\Delta t-p_0\cdot u_0\cdot A\cdot\Delta t+Q\cdot\rho_0\cdot(D-u_0)A\cdot\Delta t$$

Dzieląc obydwie strony równania (1.26) przez $\rho_0(D-u_0)A\Delta t$, po uwzględnieniu prawa zachowania masy (1.13), otrzymujemy

$$\varepsilon+\frac{u^2}{2}-\left(\varepsilon_0+\frac{u_0^{\,2}}{2}\right)=\frac{pu-p_0u_0}{\rho_0(D-u_0)}+Q \qquad (1.27)$$

Równanie (1.27) określa wzajemne zależności pomiędzy energią wewnętrzną i parametrami ruchu oraz stanu produktów przemiany a ilością energii wydzielonej w reakcjach chemicznych. Niedogodnością postaci równania (1.27) jest wspólne występowanie zarówno parametrów kinematycznych (tj. D i u), jak i parametrów termodynamicznych (ε, p, ρ).

Wykorzystując wzory (1.22), (1.25) możemy przeprowadzić eliminację wielkości kinematycznych z zależności (1.27). Podstawiając $(D-u_0)$ ze wzoru (1.22), otrzymujemy

$$\varepsilon+\frac{u^2}{2}-\left(\varepsilon_0+\frac{u_0^{\,2}}{2}\right)=\frac{pu-p_0u_0}{\sqrt{p-p_0}}\sqrt{\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}}+Q \qquad (1.28)$$

Równanie (1.28) możemy następnie przedstawić w postaci

$$\varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{(u-u_0)(u+u_0)}{2} = \frac{pu - p_0 u_0}{\sqrt{p-p_0}} \sqrt{\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}} + Q \tag{1.29}$$

Przekształcając prawą stronę równania (1.29), otrzymujemy

$$\varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{(u-u_0)(u+u_0)}{2} = \frac{pu_0 - p_0 u_0}{\sqrt{p-p_0}} \sqrt{\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}} + p\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) + Q \tag{1.30}$$

gdzie do określenia wartości u wykorzystany został wzór (1.22).
Następnie, wykorzystując wzór (1.22) do wyeliminowania u z lewej strony równania (1.30) oraz przekształcając prawą stronę równania, otrzymujemy

$$\begin{gathered} \varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{\sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right)}\left(2u_0 + \sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right)}\right)}{2} = \\ = u_0 \sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right)} + p\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) + Q \end{gathered} \tag{1.31}$$

stąd

$$\begin{gathered} \varepsilon - \varepsilon_0 + u_0 \sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right)} + \frac{p-p_0}{2}\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) = \\ = u_0 \sqrt{(p-p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right)} + p\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) + Q \end{gathered} \tag{1.32}$$

Po przeniesieniu wyrazów z p i p_0 na prawą stronę otrzymujemy znaną postać adiabaty detonacyjnej

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{p+p_0}{2}\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}\right) + Q \tag{1.33}$$

Równanie (1.33) wiąże ze sobą parametry stanu (energia wewnętrzna, ciśnienie i gęstość właściwa) przed i za rozprzestrzeniającą się w ośrodku falą przemian. Przy pominięciu Q (tj. dla $Q = 0$), równanie (1.33) przechodzi w równanie adiabaty uderzeniowej ośrodka materialnego [16].

Szczegółowe wyprowadzenia równań charakteryzujących zależności pomiędzy parametrami wyjściowego materiału wybuchowego i parametrami produktów detonacji, tj. równań (1.22), (1.25) oraz adiabaty detonacyjnej (1.33) pozwalają zarówno na ilustrację sposobu powiązania końcowych zależności z prawami zachowania (tj. prawami zachowania masy, pędu i energii), jak również na wskazanie różnic, jakie występują w opisie fali detonacyjnej i fal uderzeniowych.

Uzupełnieniem równania adiabaty detonacyjnej (uderzeniowej) jest równanie stanu ośrodka podlegającego przemianie (sprężaniu). W celu ilustracji podstawowych właściwości adiabaty detonacyjnej rozważymy przypadek, gdy do opisu właściwości materiału wyjściowego oraz produktów detonacji może być wykorzystane równanie stanu gazu doskonałego.

Dla gazu doskonałego iloczyn ciśnienia i gęstości właściwej ośrodka jest liniowo proporcjonalny do jego energii wewnętrznej

$$pv = (k-1)\varepsilon \qquad (1.34)$$

Współczynnik k jest dla gazów doskonałych równy stosunkowi ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego przy stałej objętości. Współczynnik ten charakteryzuje również izoentropowe rozprężanie gazów doskonałych. Przy izoentropowej zmianie objętości gazu, zachodzi związek

$$p = A\rho^k \qquad (1.35)$$

Odpowiednio, wykorzystanie zależności (1.35) pozwala na określenie prędkości rozprzestrzeniania się małych zaburzeń (prędkości dźwięku)

$$c^2 = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}\right)_{s=\mathrm{const}} = k\frac{p}{\rho} \qquad (1.36)$$

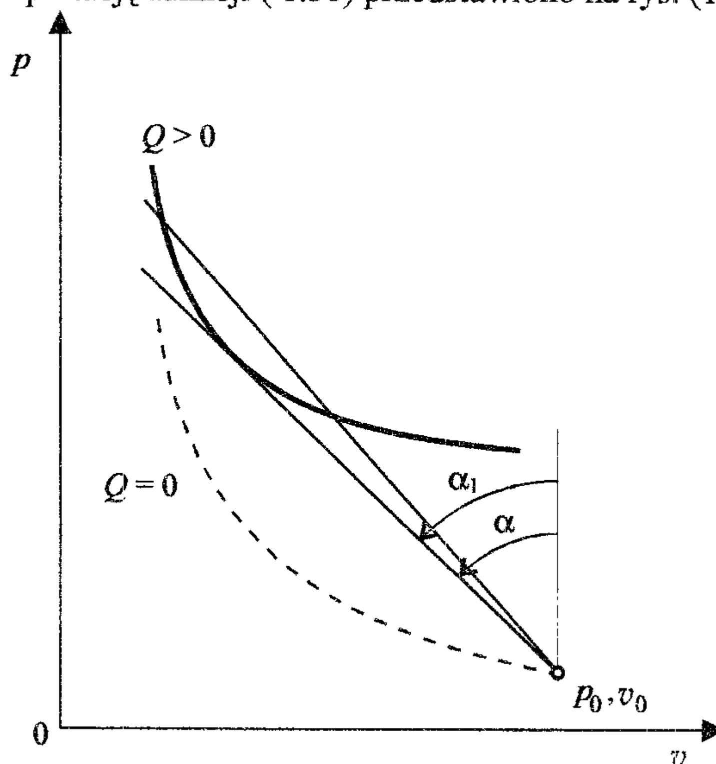
gdzie symbolem s oznaczona została entropia. Objętość właściwa ośrodka v równa jest odwrotności gęstości właściwej

$$v = \frac{1}{\rho} \tag{1.37}$$

Wykorzystanie równania stanu (1.34) pozwala na wyeliminowanie energii wewnętrznej z równania adiabaty detonacyjnej. Po wykonaniu odpowiednich przekształceń możemy wówczas otrzymać równanie, określające zależność pomiędzy objętością właściwą a ciśnieniem produktów detonacji

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\frac{k_0+1}{k_0-1} - \frac{v}{v_0} + \frac{2Q}{p_0 v_0}}{\frac{v}{v_0}\frac{k+1}{k-1} - 1} \tag{1.38}$$

Graficzną interpretację funkcji (1.38) przedstawiono na rys. (1.10).



Rys. 1.10. Adiabata detonacyjna i proste Rayleigha

Linią przerywaną zaznaczono na rys. 1.10 adiabatę uderzeniową, która odpowiada sprężaniu wyjściowego ośrodka (materiału wybuchowego), przy braku wydzielania ciepła w wyniku reakcji chemicznych. Zgodnie z postacią zależności (1.38), krzywa odpowiadająca przypadkowi, gdy na czole fali uderzeniowej występuje wydzielenie ciepła w wyniku reakcji egzotermicznych ($Q > 0$), tj. adiabata detonacyjna położona jest powyżej adiabaty uderzeniowej ośrodka wyjściowego.

1.4.2. Hipoteza Chapmana-Jougueta

Zależność (1.33), która określa adiabatę detonacyjną, jak również adiabata uderzeniowa, otrzymywana z równania (1.33) przez podstawienie $Q = 0$, określają związek $p = p(v)$, który jest zbiorem stanów, jakie mogą zostać wytworzone w danym ośrodku w wyniku rozprzestrzeniania się w tym ośrodku fali przemian (detonacyjnej lub uderzeniowej).

W przypadku fal uderzeniowych intensywność fali określona jest charakterem wymuszenia. W danym ośrodku mogą rozprzestrzeniać się fale uderzeniowe o różnej intensywności. Dla danych warunków początkowo – brzegowych, w ośrodku wytwarzana jest fala uderzeniowa o jednoznacznie określonych parametrach. Wzajemne relacje pomiędzy parametrami na czole fali uderzeniowej rozprzestrzeniającej się w gazie idealnym określone mogą być z równania (1.33) (przy przyjęciu $Q = 0$) lub w przypadku ogólnym, z odpowiadającego mu równania o postaci $p = p(v; p_0, v_0)$.

W przypadku fali detonacyjnej, zgodnie z równaniem (1.38), którego graficzna interpretacja przedstawiona została na rys.10, danym wartościom parametrów początkowych ośrodka wyjściowego, tj. punktowi (p_0, v_0) odpowiada nieograniczony (w sensie matematycznym) zbiór stanów końcowych, parametryzowany przez wartość energii Q wydzielonej w reakcjach chemicznych. W przypadku adiabaty detonacyjnej, krzywa stanów końcowych nie przechodzi przez punkt wyjściowy (p_0, v_0) — tak jak ma to miejsce dla adiabaty uderzeniowej (linia przerywana na rys. 1.10).

Można wysunąć przypuszczenie, że podobnie jak w przypadku wielu innych procesów fizycznych, nie wszystkie stany końcowe możliwe pod względem matematycznym (którym odpowiada zbiór wszystkich punktów tworzących krzywą przedstawioną na rys. 1.10), są jednakowo równoprawne pod względem fizycznym. Zwykle, rozważając warunki fizyczne, w jakich zachodzi proces, w tym przypadku przemiana detonacyjna materiału wybuchowego, udaje się sformułować dodatkowe kryteria (ograniczenia), którym powinien odpowiadać proces realizujący się w rzeczywistym ośrodku materialnym.

W przypadku adiabaty detonacyjnej zbiór wszystkich dopuszczalnych stanów końcowych określony jest przez równanie adiabaty w postaci (1.33) lub (1.38). Postać (1.33) jest przy tym bardziej ogólna, ponieważ nie jest ograniczona tylko do modelu gazu doskonałego. Rozpatrzymy w związku z tym adiabatę detonacyjną w postaci (1.33). Rozważania prowadzić będziemy w połączeniu z interpretacją graficznej postaci adiabaty detonacyjnej, przedstawioną na rys. 1.10.

Rozpatrzymy zmiany energii wewnętrznej produktów detonacji na adiabacie detonacyjnej. Różniczkując równanie (1.33), otrzymujemy

$$d\varepsilon = \frac{dp}{2}(v_0 - v) + \frac{p + p_0}{2}(-dv) \tag{1.39}$$

Wykorzystując następnie równanie określające I zasadę termodynamiki (po: np. [17])

$$d\varepsilon = Tds - pdv \tag{1.40}$$

możemy powiązać zmianę (tj. różniczkę zupełną) energii produktów detonacji ze zmianą entropii

$$Tds - pdv = \frac{dp}{2}(v_0 - v) - \frac{p}{2}dv - \frac{p_0}{2}dv \tag{1.41}$$

Stąd

$$Tds = \frac{dp}{2}(v_0 - v) + \frac{p}{2}dv - \frac{p_0}{2}dv \tag{1.42}$$

co można zapisać w postaci

$$Tds = \frac{1}{2}dp(v_0 - v) + \frac{1}{2}(p - p_0)dv \tag{1.43}$$

Równanie (1.43) jest równoważne wyrażeniu

$$Tds = \frac{1}{2}d(p - p_0)p(v_0 - v) - \frac{1}{2}(p - p_0)d(v_0 - v) \tag{1.44}$$

Po wyłączeniu przed nawias członu $(v_0 - v)^2$ możemy otrzymać

$$Tds = \frac{(v_0 - v)^2}{2}\left\{\frac{1}{(v_0 - v)}d(p - p_0) - (p - p_0)\frac{d(v_0 - v)}{(v_0 - v)^2}\right\} \tag{1.45}$$

co możemy zapisać w postaci

$$Tds = \frac{(v_0 - v)^2}{2} d\left[\frac{(p - p_0)}{(v_0 - v)}\right] \tag{1.46}$$

Wyrażeniu (1.46) możemy nadać znaczącą interpretację fizyczną. W celu dyskusji własności równania (1.46), rozważymy jego związek z kątami nachylenia prostych Rayleigha przecinającymi adiabatę detonacyjną.

Proste Rayleigha są to linie łączące wyjściowy punkt (p_0, v_0) z punktem na adiabacie uderzeniowej (detonacyjnej) o parametrach (p, v). Równanie prostej Rayleigha, odpowiadającej fali rozprzestrzeniającej się z prędkością D, ma postać

$$p = p_0 + \frac{D^2}{v_0^2}(v_0 - v) \tag{1.47}$$

W przypadku fali uderzeniowej, prosta Rayleigha przecina adiabatę uderzeniową w jednym punkcie (por. rys. 1.10). Natomiast w przypadku fali detonacyjnej proste Rayleigha mogą przecinać adiabatę w dwóch punktach lub jednym punkcie (jest to przypadek szczególny, prosta Rayleigha jest wtedy styczna do adiabaty detonacyjnej). Przypadki, gdy proste Rayleigha nie mają punktów wspólnych z adiabatą pomijamy, nie wnoszą bowiem przyczynku do dyskusji właściwości adiabaty (przepływu).

Tangens kąta tworzonego przez prostą Rayleigha z osią rzędnych (por. rys. 1.10), określony jest zależnością

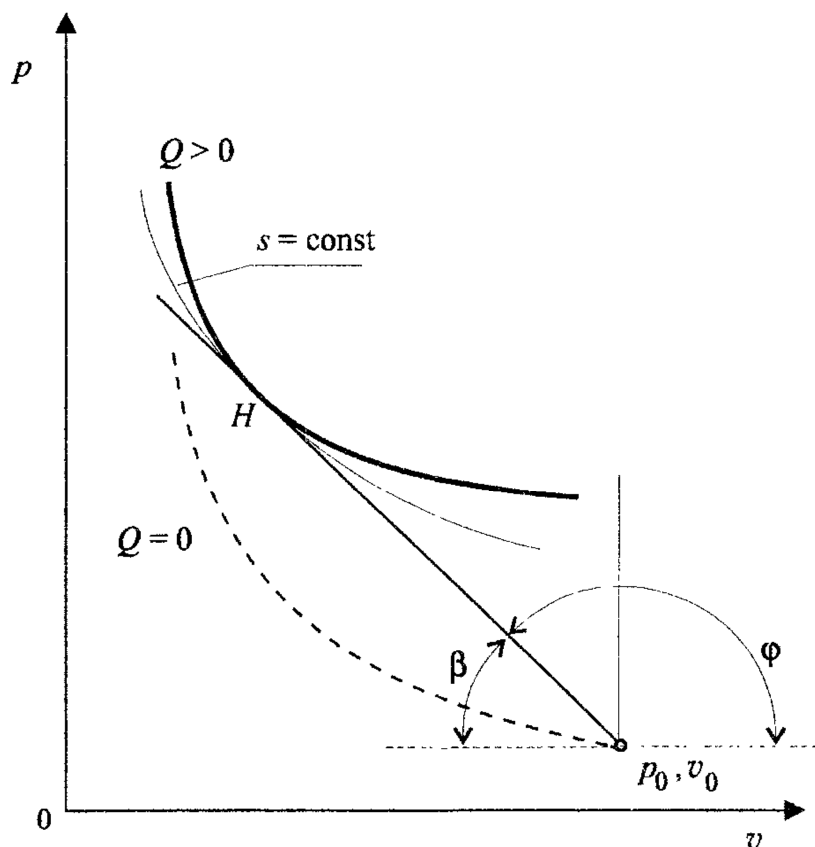
$$\mathrm{tg}\alpha = -\frac{(p - p_0)}{(v_0 - v)} \tag{1.48}$$

gdzie (p, v) są współrzędnymi punktu przecięcia prostej Rayleigha z adiabatą. Porównując zależności (1.46) oraz (1.48) możemy w związku z tym zauważyć, że zmiana entropii jest w sposób bezpośredni powiązana z kątem nachylenia prostej Rayleigha. Otrzymujemy bowiem

$$Tds = -\frac{(v_0 - v)^2}{2} d(\mathrm{tg}\alpha) \tag{1.49}$$

Jak widać z otrzymanej zależności, w punkcie styczności prostej Rayleigha z adiabatą detonacyjną zachodzi $d\alpha = 0$, co oznacza, że zachodzi również $ds = 0$. Stwierdzamy więc, że w punkcie styczności adiabaty detonacyjnej i prostej Rayleigha entropia produktów detonacji posiada ekstremum. Z postaci wyrażenia (1.49) wynika, że gdy kąt nachylenia prostej Rayleigha maleje, tj. $d\alpha < 0$, przyrost entropii jest dodatni $ds > 0$. A więc przeprowadzone rozważania pozwalają stwierdzić, że w punkcie styczności prostej Rayleigha do adiabaty detonacyjnej entropia produktów detonacji przyjmuje wartość minimalną. Punkt styczności prostej Rayleigha i adiabaty detonacyjnej, w którym entropia produktów detonacji przyjmuje wartość minimalną, oznaczać będziemy literą H (por. rys. 1.11).

Możemy ponadto zauważyć, że warunek $ds = 0$ zachodzący w punkcie H oznacza, że punkt styczności prostej Rayleigha do adiabaty detonacyjnej jest również punktem styczności do przechodzącej przez ten punkt izoentropy.



Rys. 1.11. Adiabata detonacyjna oraz izoentropa (s = const) przechodząca przez punkt styczności prostej Rayleigha z adiabatą detonacyjną

Nachylenie stycznej do izoentropy określa w sposób bezpośredni prędkość propagacji małych zaburzeń (prędkość dźwięku). Odpowiednie zależności możemy zapisać w sposób następujący

$$c^2 = \frac{dp}{d\rho} = -v^2 \frac{dp}{dv} = -v^2 \mathrm{tg}\,\varphi = v^2 \mathrm{tg}\,\beta \tag{1.50}$$

Zatem

$$c^2 = v^2 tg\,\beta = v^2 \frac{p - p_0}{v_0 - v} \tag{1.51}$$

lub

$$c = v\sqrt{\frac{p - p_0}{v_0 - v}} \tag{1.52}$$

Zauważmy, że wyrażenie określające prędkość masową u (por. wzór (1.25)), możemy przedstawić w następującej postaci

$$\begin{aligned} u - u_0 &= \sqrt{(p - p_0)(v_0 - v)} = (v_0 - v)\sqrt{\frac{(p - p_0)}{(v_0 - v)}} = \\ &= v_0\sqrt{\frac{(p - p_0)}{(v_0 - v)}} - v\sqrt{\frac{(p - p_0)}{(v_0 - v)}} \end{aligned} \tag{1.53}$$

Uwzględniając sposób określenia prędkości detonacji D (wzór (1.22)) oraz zależność (1.52) określającą prędkość dźwięku w punkcie H, otrzymujemy wówczas następujący związek

$$u = D - c \tag{1.54}$$

który w literaturze stosowany jest zwykle w postaci

$$D = u_H + c_H \tag{1.55}$$

Otrzymana zależność jest relacją wiążącą w sposób bezpośredni szybkość rozprzestrzeniania się przemiany z wartościami prędkości masowej i szybkości dźwięku w punkcie (płaszczyźnie) bezpośrednio po zakończeniu reakcji chemicznych. Jest to relacja, która określa prawo doboru prędkości detonacji. Zależność powyższa została po raz pierwszy podana przez

Chapmana w Anglii w 1906 roku oraz przez F. Jougueta, który w sposób niezależny prowadził badania we Francji. Stąd, wzór (1.55) nosi nazwę ***hipotezy Chapmana-Jougueta.***

Zauważmy, że wzór (1.55) jest matematyczną interpretacją warunków dynamicznej równowagi, w wyniku których następuje ustalenie się szybkości, z jaką rozprzestrzenia się fala detonacyjna. Wypadkowa wartość szybkości rozprzestrzeniania się fali detonacyjnej określona jest przez parametry stanu ośrodka powstające w punkcie (płaszczyźnie), w której następuje zakończenie reakcji chemicznych i ukształtowanie się równowagowego składu produktów detonacji. Zgodnie ze wzorem (1.55), w stanie ustalonym elementarne fale zburzeń, które poruszają się z prędkością dźwięku w stosunku do ośrodka przemieszczającego się z prędkością u, nie doganiają ani nie pozostają w tyle za falą detonacyjną. W przypadku $u + c > D$, elementarne fale nadciśnienia propagujące się za strefą przemian chemicznych doganiają czoło fali. Następuje wówczas wzrost ciśnienia w strefie przemian chemicznych, przyśpieszenie procesów zachodzących w strefie detonacji, co w rezultacie prowadzi do wzrostu szybkości rozprzestrzeniania się fali detonacyjnej. W przypadku $u + c < D$, następuje odprowadzanie nadwyżki ciśnienia ze strefy detonacji, w wyniku czego dochodzi do osłabienia intensywności procesów zachodzących w strefie detonacji i zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania się detonacji tak, że dochodzi do zrównania $u + c = D$.

Analizując warunki, przy jakich zgodnie z hipotezą Chapmana-Jougueta następuje ustalenie prędkości fali detonacyjnej, możemy też zauważyć, że dobór prędkości detonacji odpowiada zasadzie wyboru minimalnej wartości prędkości, z jaką detonacja może się rozprzestrzeniać. Jak widać z rys. 1.10 prosta Rayleigha, styczna do adiabaty detonacyjnej, odpowiada minimalnej wartości prędkości rozprzestrzeniania się fali D (por. wzór (1.47)).

W literaturze, parametry w punkcie Chapmana-Jougueta oznaczane są często indeksem „C-J". Wzór (1.55) przyjmuje wtedy postać

$$D = u_{\text{C-J}} + c_{\text{C-J}} \qquad (1.56)$$

W naszych rozważaniach, w celu zachowania zwięzłości opisu, będziemy stosować indeks „H". Fizycznie zachowanie tego indeksu może być uzasadnione tym, że adiabata detonacyjna jest przypadkiem adiabaty Hugoniota (por. [16]), dla której następuje wydzielanie energii na froncie fali.

1.4.3. Detonacja skondensowanych materiałów wybuchowych

W celu zilustrowania podstawowych cech przemiany detonacyjnej skondensowanych materiałow wybuchowych, w tablicy 1.4 zestawiono parametry charakteryzujące detonację typowych materiałów wybuchowych, podano wartości prędkości detonacji (*D*), ciśnienia (p_H) i temperatury (T_H) w punkcie Chapmana-Jougueta. Wartości prędkości detonacji i ciśnienia w punkcie Chapmana-Jougueta określane są w wyniku pomiarów eksperymentalnych. Dane eksperymentalne dotyczące temperatury produktów detonacji nie są pełne. Metodyka pomiaru temperatury w strefie detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych znajduje się jeszcze w stanie rozwoju, stąd wartości temperatury w punkcie Chapmana-Jougueta podane w tablicy 1.4, mają w wielu wypadkach charakter szacunkowy.

Jak widać z danych zamieszczonych w tablicy 1.4, przemiana detonacyjna materiałów wybuchowych związana jest z bardzo intensywnymi zmianami parametrów stanu układu. Ciśnienie w fali detonacyjnej wzrasta o 5 rzędów wielkości w stosunku do ciśnienia panującego w wyjściowym materiale wybuchowym.

Tablica 1.4

Parametry detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych

Materiał wybuchowy		ρ_{0MW}	D	p_H	T_H
Nazwa	Wzór chem.	g/cm³	m/s	GPa	K
Pentryt	$C_5H_8O_{12}N_4$	1,77	8300	33,5	4200
		1,00	5480	8,7	
Heksogen	$C_3H_6O_6N_6$	1,80	8750	34,1	4000
		1,00	5980	9,5	
Oktogen	$C_4H_8O_8N_8$	1,90	9100	39,3	4800
		1,63	8220	25,6	4300
Trotyl	$C_7H_5O_6N_3$	1,64	6950	21,0	3600
		1,06	5250	11,0	3400
Tetryl	$C_7H_5O_8N_5$	1,61	7470	22,6	
Nitrogliceryna	$C_3H_5O_9N_3$	1,59	7580	22,2	3660
Nitrometan	CH_3NO_2	1,128	6290	14,1	3400
Saletra amonowa	NH_4NO_3	1,05	4500	3,5	1066

Pominięcie wartości ciśnienia w wyjściowym materiale wybuchowym w stosunku do ciśnienia w fali detonacyjnej prowadzi do tzw. przybliżenia silnej detonacji, które jest stosowane przy praktycznym opisie parametrów fal detonacyjnych w skondensowanych materiałach wybuchowych [18, 19].

Po uwzględnieniu $p_H >> p_0$, $u_0 = 0$, wzory (1.14), (1.17) przyjmują postać

$$\rho_0 D = \rho_H (D - u_H) \tag{1.57}$$

$$p_H = \rho_0 D u_H \tag{1.58}$$

Po wprowadzeniu przybliżenia $p_H >> p_0$, do wzorów (1.22), (1.25), otrzymujemy

$$D = u_0 + v_0 \sqrt{\frac{p_H}{v_0 - v_H}} \tag{1.59}$$

oraz

$$u - u_0 = \sqrt{p_H (v_0 - v_H)} \tag{1.60}$$

Wzory (1.57) ÷ (1.60) pozostają słuszne zarówno dla intensywnych fal uderzeniowych jak i fal detonacyjnych. Dobór wartości prędkości detonacji D (zgodnie z hipotezą Chapmana-Jougueta), następuje z warunku styczności prostej Rayleigha do adiabaty detonacyjnej i izoentropy. Uwzględniając sposób określania prędkości dźwięku (por. wzór (1.36)) oraz związek prędkości dźwięku z kątem nachylenia prostej Rayleigha (1.51), otrzymujemy

$$c_H^2 = \frac{dp}{d\rho} = k \frac{p_H}{\rho_H} = k\, p_H v_H = v_H^2 \frac{p_H - p_0}{v_0 - v_H} \tag{1.61}$$

stąd, możemy otrzymać następujący wzór na wartość wykładnika politropy produktów detonacji w punkcie C-J

$$k = \frac{v_H}{p_H} \frac{p_H - p_0}{v_0 - v_H} \tag{1.62}$$

Następnie, po uwzględnieniu warunku $p >> p_0$, otrzymujemy

$$k = \frac{v_H}{v_0 - v_H} \tag{1.63}$$

Wzór (1.63) po przekształceniach daje zależność określającą zmianę gęstości wyjściowego MW w zależności od wykładnika politropy produktów detonacji w punkcie C-J

$$v_H = \frac{k}{k+1} v_0 \tag{1.64}$$

Jak widać ze wzoru (1.64), zmiana gęstości w intensywnej fali detonacyjnej, podobnie jak dla fal uderzeniowych, nie zależy w sposób jawny od wartości prędkości detonacji oraz od wartości ciśnienia na czole fali. Podobnie jak w przypadku fal uderzeniowych (por. [12], [16]) przy wzroście ciśnienia wartość objętości właściwej ośrodka dąży asymptotycznie do stałej wartości, która w przypadku fal detonacyjnych określona jest zależnością (1.64). Wykorzystując wzór (1.64), możemy przekształcić zależności (1.59), (1.60). Podstawiając (1.64) do (1.59), otrzymujemy

$$D - u_0 = \sqrt{\frac{1}{\rho_0}} \sqrt{\frac{p}{1 - \frac{k}{k+1}}} = \sqrt{\frac{1}{\rho_0}} \sqrt{\frac{p}{\frac{1}{k+1}}} \tag{1.65}$$

Skąd, po podniesieniu do kwadratu, otrzymujemy

$$p_H = \rho_0 \frac{(D - u_0)^2}{k+1} \tag{1.66}$$

Podobnie, po podstawieniu zależności (1.64) do (1.60), wzór na prędkość masową za frontem fali detonacyjnej przyjmuje postać

$$u - u_0 = \sqrt{p\left(v_0 - v_0 \frac{k}{k+1}\right)} = \sqrt{p v_0 \left(1 - \frac{k}{k+1}\right)} = \sqrt{p v_0 \frac{1}{k+1}} \tag{1.67}$$

Podstawiając p_H ze wzoru (1.66) do zależności (1.67), otrzymujemy

$$u - u_0 = \frac{D - u_0}{k+1} \tag{1.68}$$

Warunki detonacji odnoszone są zwykle do materiału wybuchowego w stanie spoczynku, stąd po przyjęciu $u_0 = 0$, otrzymujemy następujący zespół wzorów na określanie parametrów silnej (intensywnej) fali detonacyjnej

$$p_H = \frac{\rho_{0MW} D^2}{k+1} \tag{1.69}$$

$$v_H = v_0 \frac{k}{k+1} \tag{1.70}$$

$$u_H = \frac{1}{k+1} D \tag{1.71}$$

$$c_H = \frac{k}{k+1} D \tag{1.72}$$

Wzory (1.69) ÷ (1.72) pozwalają określić parametry intensywnej fali detonacji w funkcji D i k. Stosowanie tych wzorów dogodne jest zwłaszcza w przypadkach, gdy prędkość detonacji jest znana, np. została wyznaczona eksperymentalnie. Ze względu na relatywnie dobrze rozwiniętą metodykę pomiaru prędkości detonacji, prędkość detonacji jest podstawowym parametrem charakteryzującym dany materiał wybuchowy i jest zwykle podawana jako podstawowa charakterystyka danego MW. Natomiast wartość wykładnika politropy k, może być oszacowana ze stosunkowo niewielkim błędem dla większości materiałów wybuchowych, bez szczegółowego wnikania we własności materiału wybuchowego oraz przebieg przemiany wybuchowej. W przypadku detonacji mieszanin gazowych, wartość wykładnika politropy produktów detonacji zawiera się zwykle w przedziale 1,1 do 1,2 a w przypadku detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych wartość k może być w pierwszym przybliżeniu przyjmowana jako równa 3 (por. [16], rozdz. 3). W związku z tym, przy znanej wartości prędkości detonacji, wzory (1.69) ÷ (1.72) pozwalają na określenie wartości podstawowych parametrów fali detonacyjnej.

Przybliżenie silnej detonacji może być wykorzystane również do określenia bezpośredniej zależności pomiędzy ciepłem wybuchu a prędkością detonacji. Związek pomiędzy D i Q możemy otrzymać z adiabaty detonacyjnej (1.33), wykorzystując przybliżenia (1.69), (1.70).

Po podstawieniu (1.34) do (1.33) otrzymujemy

$$\frac{p_H v_H}{k-1} + \frac{p_H v_H}{2} = \frac{p_H v_0}{2} + Q \tag{1.73}$$

przy czym, we wzorze (1.73) uwzględnione zostało również przybliżenie $p_H v_H >> p_0 v_0$. Po przeprowadzeniu przekształceń, wzór (1.73) przyjmuje postać

$$p_H v_H \frac{k+1}{2(k-1)} = \frac{p_H v_0}{2} + Q \tag{1.74}$$

podstawiając następnie (1.64)

$$p_H v_0 \frac{k}{2(k-1)} = \frac{p_H v_0}{2} + Q \tag{1.75}$$

i przenosząc na jedną stronę wyrazy zawierające $p_H v_0$, otrzymujemy

$$p_H v_0 \frac{1}{2(k-1)} = Q \tag{1.71}$$

Uwzględniając z kolei wyrażenie wiążące wartość ciśnienia z wartością prędkości detonacji, tj. (1.69), otrzymamy

$$\frac{D^2}{2(k+1)(k-1)} = Q \tag{1.77}$$

W rezultacie, otrzymujemy zależność wiążącą prędkość detonacji z wielkością ciepła wydzielonego w czasie przemiany wybuchowej

$$D = \sqrt{2(k^2-1)Q} \tag{1.78}$$

Wzór (1.78) może być stosowany zwłaszcza w tych przypadkach, gdy prędkość detonacji dla danego materiału wybuchowego nie jest znana (nie było warunków lub możliwości wykonania dostatecznie wiarygodnego pomiaru prędkości detonacji lub gdy prognozujemy własności materiału wybuchowego o zadanym składzie chemicznym, dla którego ciepło wybuchu określane jest w drodze obliczeniowej, np według zasad określonych

w punkcie 1.2). Pamiętać jednak należy, że wzór (1.78), tak jak to zostało w sposób szczegółowy przedstawione przy jego wyprowadzeniu, otrzymany został przy założeniu znacznych uproszczeń. Oprócz bowiem założenia o dużej intensywności fali detonacyjnej (tj. $p >> p_0$), przy wyprowadzaniu wzoru (1.78) przyjmowane jest przedstawienie energii wewętrznej produktów detonacji za pomocą wzoru

$$\varepsilon_H = \frac{p_H v_H}{k-1} \tag{1.79}$$

który jest słuszny dla gazów doskonałych. W warunkach wysokich ciśnień i wysokich gęstości jakie panują we froncie fali detonacyjnej, równania stanu opisujące własności produktów detonacji znacznie odbiegają postacią od równania stanu gazu doskonałego. Stosowanie wzoru (1.78) związane jest zatem ze znacznymi uproszczeniami. Tym niemniej, jako podstawa do oszacowania wielkości prędkości detonacji, w wielu zastosowaniach wzór ten potwierdza swą użyteczność.

1.5. Wyznaczanie równania rozkładu wybuchowego

W czasie przemiany wybuchowej dochodzi do kompleksowej przebudowy struktury chemicznej materiału wybuchowego. Zapoczątkowanie przemiany następuje w wyniku dostarczenia do danej porcji MW określonej ilości energii, np. na drodze termicznej (przepływ ciepła) lub mechanicznej (sprężanie uderzeniowe), co powoduje wyprowadzenie wyjściowego materiału ze stanu względnej równowagi termodynamicznej.

Dekompozycja wyjściowej struktury molekularnej materiału wybuchowego prowadzi do powstania nierównowagowego układu chemicznego w którym przebiegają reakcje pomiędzy atomami, rodnikami i produktami częściowego rozkładu materiału wybuchowego. W wyniku tych reakcji powstają nowe struktury molekularne. Odpowiednio do praw termodynamiki (kinetyki) chemicznej (por. [20]), następuje formowanie się równowagowego składu produktów przemiany. Charakterystyczne dla etapu nierównowagowych przemian jest powstawanie wielu substancji, tzw. produktów przejściowych, które w końcowym składzie produktów przemiany występują w niewielkich, śladowych ilościach.

Zagadnienie określenia składu chemicznego produktów przemiany wybuchowej sprowadza się zarówno do określenia, które substancje występują w końcowym składzie produktów przemiany, jak również do określenia

wzajemnych relacji pomiędzy nimi (stosunków stężeń). Charakterystyczną cechą składu produktów przemiany wybuchowej jest duża rozpiętość koncentracji masowej poszczególnych substancji. W związku z tym, tradycyjnie, stosowane są różne stopnie dokładności, z jaką określany jest skład produktów przemiany wybuchowej. Bardzo często, dla wstępnego określenia parametrów przemiany jaka zachodzi w materiale wybuchowym o danym składzie chemicznym, wystarczające jest określenie przybliżonego składu produktów przemiany. Przy uwzględnieniu określonego marginesu błędu, pozwala to na rozpoznanie podstawowych właściwości danego materiału wybuchowego.

Pełne rozpoznanie właściwości i składu produktów przemiany wybuchowej, przy uwzględnieniu rodzaju i warunków fizycznych w jakich zachodzi przemiana (detonacja, wybuch w stałej objętości, spalanie pod stałym ciśnieniem i inne) wymaga bardziej rozbudowanego aparatu matematycznego i dokonywane jest na drodze numerycznej.

1.5.1. Bilans tlenowy

Jak to zostało przedstawione w punkcie 1.1, podstawowym źródłem energii wybuchu, zwłaszcza dla materiałów wybuchowych z grupy CHON, jest energia wydzielana przy powstawaniu cząsteczek H_2O i CO_2. Inne substancje, bądź nie są źródłami energii, tak jak $C_{(s)}$ lub N_2 bądź też konsumują część energii, tak jak OH, NO, NH_3, H, O, N itp. Ze względu na efekt energetyczny wybuchu, istotne jest zatem oszacowanie zdolności danego materiału wybuchowego do tworzenia związków CO_2 i H_2O.

W celu charakterystki podstawowych właściwości materiału wybuchowego ze względu na (potencjalny) skład produktów przemiany, wprowadzany jest parametr zwany bilansem tlenowym. Bilans tlenowy jest współczynnikiem liczbowym, którego wartość dla materiałów wybuchowych o wzorze ogólnym $C_aH_bO_cN_d$ określana jest zależnością

$$B_T = \frac{\left(c - 2a - \frac{b}{2}\right) \cdot 16}{\mu_{MW}} \cdot 100\% \qquad (1.80)$$

gdzie symbolem μ_{MW} oznaczona została masa molekularna cząsteczki materiału wybuchowego. Występujący w liczniku mnożnik 16 odpowiada masie molekularnej tlenu.

Jak widać ze sposobu wprowadzenia, wartość współczynnika B_T charakteryzuje dany materiał wybuchowy ze względu na jego zdolność do tworzenia najkorzystniejszych energetycznie związków z tlenem. Odpowiednio, definicja bilansu tlenowego może być rozszerzona na inne materiały wybuchowe. Na przykład w przypadku aluminizowanych materiałów wybuchowych, o ogólnym wzorze $C_aH_bO_cN_dAl_e$, do określenia bilansu tlenowego należy wykorzystać wzór

$$B_T = \frac{\left(c - 2a - \frac{b}{2} - \frac{3}{2}e\right)\cdot 16}{\mu_{MW}}\cdot 100\% \qquad (1.81)$$

We wzorze (1.81) uwzględniono, że podstawowym związkiem powstającym w wyniku reakcji glinu z tlenem jest Al_2O_3.

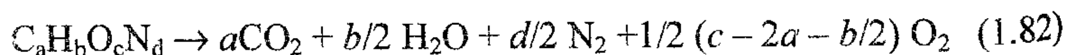
Wartość bilansu tlenowego określa relacje pomiędzy paliwem a utleniaczem w materiale wybuchowym. Dodatni bilans tlenowy materiału palnego oznacza, że materiał zawiera dostateczną ilość tlenu do pełnego utlenienia paliwa. Przy nieznacznie ujemnym bilansie tlenowym zachodzi pewność, że dostępny w materiale (mieszaninie) tlen będzie w pełni wykorzystany.

Analog bilansu tlenowego może być określony również dla innych układów chemicznych, w których rolę utleniacza spełnia inny pierwiastek, np. fluor.

1.5.2. Przybliżone metody wyznaczania równania rozkładu MW

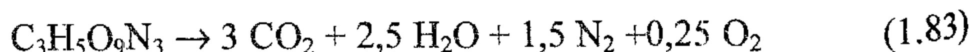
W szczególności, wartość bilansu tlenowego może być wykorzystana przy określaniu uproszczonego równania rozkładu materiału wybuchowego. Ze względu na wartość bilansu tlenowego, materiały wybuchowe dzielone są na trzy grupy. Do pierwszej grupy należą materiały o dodatnim bilansie tlenowym, w których ilość tlenu jest wystarczająca do pełnego utlenienia węgla oraz wodoru.

Uproszczone równanie rozkładu dla materiału wybuchowego z grupy I może być w związku z tym zapisane w następujący sposób



$$C_aH_bO_cN_d \rightarrow aCO_2 + b/2\ H_2O + d/2\ N_2 + 1/2\ (c - 2a - b/2)\ O_2 \qquad (1.82)$$

Na przykład dla nitrogliceryny, która należy do tej grupy materiałów wybuchowych, otrzymujemy następujące równanie rozkładu



$$C_3H_5O_9N_3 \rightarrow 3\ CO_2 + 2{,}5\ H_2O + 1{,}5\ N_2 + 0{,}25\ O_2 \qquad (1.83)$$

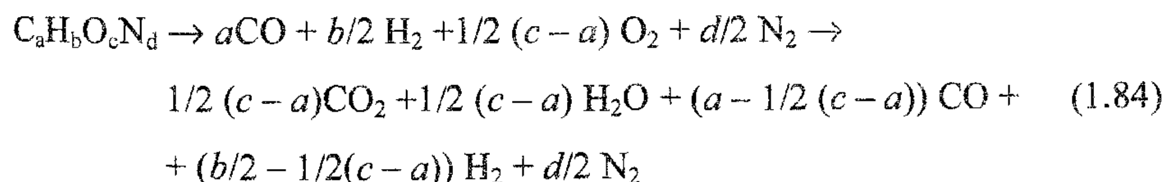
Ścisłe równanie rozkładu nitrogliceryny wymaga skorygowania o dodatkowe produty, związane z częściowym rozkładem wymienionych powyżej produktów głównych na CO, NO, OH, N, O, ... Tym niemniej, równanie rozkładu w postaci (1.83), daje podstawową informację o charakterze składu produktów przemiany wybuchowej rozpatrywanego materiału wybuchowego, w tym wypadku nitrogliceryny.

Materiały wybuchowe o ujemnym bilansie tlenowym dzielimy ze względu na zdolność do całkowitego utlenienia węgla do CO (zgazowanie węgla).

Do grupy II zaliczamy materiały wybuchowe o ujemnym bilansie tlenowym, tj. $B_T < 0$, dla których $a + b/2 < c$. Ze względu na spełnienie warunku $a + b/2 < c$, materiały te zawierają ilość tlenu wystarczającą do pełnego zgazowania węgla.

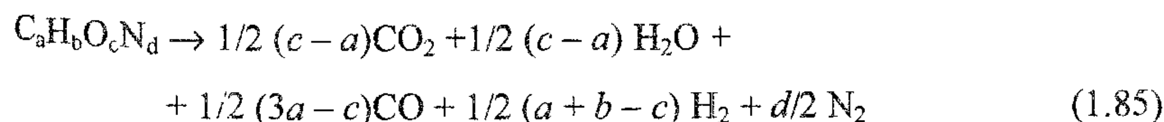
Do napisania równania rozkładu MW z II grupy zalecane jest przyjęcie reguły Mallarda-Le Chateliera, zgodnie z którą tlen, który występuje w molekule materiału wybuchowego, najpierw utlenia cały węgiel do CO (zasada pełnego zgazowania), a następnie pozostała ilość tlenu dzieli się równo pomiędzy CO i H_2 utleniając je do CO_2 i H_2O.

Równanie rozkładu według reguły Mallarda-Le Chateliera układane jest dwuetapowo



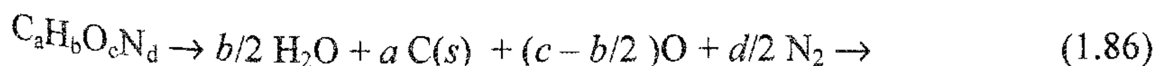
$$C_aH_bO_cN_d \rightarrow aCO + b/2\ H_2 + 1/2\,(c-a)\,O_2 + d/2\ N_2 \rightarrow$$
$$1/2\,(c-a)CO_2 + 1/2\,(c-a)\,H_2O + (a - 1/2\,(c-a))\,CO + \qquad (1.84)$$
$$+ (b/2 - 1/2(c-a))\,H_2 + d/2\ N_2$$

po uporządkowaniu, otrzymujemy wówczas następującą postać ogólnego równania rozkładu dla materiałów wybuchowych z grupy II

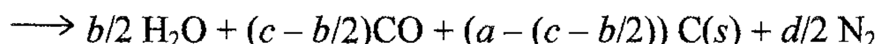


$$C_aH_bO_cN_d \rightarrow 1/2\,(c-a)CO_2 + 1/2\,(c-a)\,H_2O +$$
$$+ 1/2\,(3a-c)CO + 1/2\,(a+b-c)\,H_2 + d/2\ N_2 \qquad (1.85)$$

Do III grupy zaliczane są MW dla których $B_T < 0$ oraz $c < a + b/2$. W tych materiałach ilość tlenu jest niewystarczająca do pełnego zgazowania węgla. Dla ułożenia równania rozkładu MW z III grupy stosowana jest reguła Breenclaya-Wilsona (która jest do przyjęcia również w odniesieniu do MW II grupy). Zgodnie z tą regułą, w pierwszym etapie tlen utlenia wodór do H_2O, zaś w drugim — pozostały tlen utlenia węgiel do CO. Nieutleniona część węgla pozostaje w postaci sadzy



$$C_aH_bO_cN_d \rightarrow b/2\ H_2O + a\ C(s) + (c - b/2\,)O + d/2\ N_2 \rightarrow \qquad (1.86)$$



$$\longrightarrow b/2\, H_2O + (c - b/2)CO + (a - (c - b/2))\, C(s) + d/2\, N_2$$

Przy określaniu przybliżonych równań rozkładu materiałów wybuchowych uwzględnianych jest ponadto szereg innych reguł, o charakterze pomocniczym, których wykorzystanie pozwala na wprowadzenie dodatkowych modyfikacji do składu produktów przemiany.

Jednym z czynników, które powinny być brane pod uwagę przy określaniu wypadkowego składu produktów przemiany jest położenie punktu równowagi typowych reakcji, jakie przebiegają pomiędzy substancjami chemicznymi wchodzącymi w skład produktów wybuchu. Do reakcji takich należą:

A) reakcja gazu wodnego:	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	+ 41 kJ;
B) reakcja gazu generatorowego:	$2\,CO \Leftrightarrow CO_2 + C_{(s)}$	+ 172 kJ;
C) dysocjacja dwutlenku węgla:	$2\,CO_2 \Leftrightarrow 2\,CO + O_2$	– 567 kJ;
D) dysocjacja pary wodnej:	$2\,H_2O \Leftrightarrow 2\,H_2 + O_2$	– 481 kJ;
E) utlenianie azotu:	$N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\,NO$	– 180 kJ.[3)]

Reakcje A÷E mogą być wykorzystane do uwzględnienia wpływu ciśnienia (gęstości właściwej) i temperatury na skład produktów wybuchu. Zgodnie z regułą przekory, wraz ze wzrostem temperatury następuje przesunięcie punktu równowagi reakcji w stronę reagentów powstających z pochłanianiem ciepła. Przykładami endotermicznych reakcji dysocjacji są reakcje C i D. Zgodnie z tymi reakcjami, wysoka temperatura powoduje zmniejszenie stężenia CO_2 i H_2O. Podobnie, w wysokich temperaturach panujących w produktach wybuchu, w reakcjach endotermicznych powstają w produktach wybuchu takie związki chemiczne, jak jednoatomowe gazy O, H i N, molekuły OH, NO (reakcja E) i inne. Natomiast w odniesieniu do reakcji A i B, wzrost temperatury powoduje przesunięcie położenia równowagi tych reakcji w lewo.

Wzrost gęstości (ciśnienia) powoduje natomiast zmiany składu mieszaniny reagującej skutkujące zmniejszeniem ilości produktów występujących w fazie gazowej. W związku z tym, w strefie detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych będzie występować tendencja do powstawania dwutlenku węgla i sadzy, kosztem zmniejszenia stężenia tlenku węgla CO. Odpowiednio, przy rozprężaniu produktów detonacji, powstawać będą wtedy

---

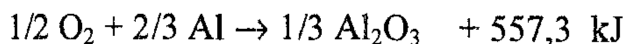
3) Podane wartości efektów cieplnych reakcji A ÷ E należy traktować jako wielkości uśrednione. Zgodnie z prawem Kirchhoffa ([20,21]), efekt cieplny reakcji zależy od temperatury. Uściślenie podanych liczb wymaga znajomości temperatury środowiska (produktów wybuchu), w którym reakcje zachodzą.

warunki do przesunięcia położenia równowagi reakcji B w lewo, w kierunku zwiększenia ilości CO.

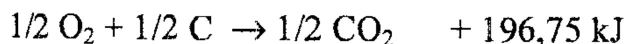
Zauważmy jednak, że jeżeli przy rozprężaniu produktów wybuchu następować będzie równocześnie ich ochładzanie, wpływ każdego z tych czynników (tj. zmniejszania temperatury oraz zwiększania objętości) będzie w odniesieniu do punktu położenia równowagi reakcji B — przeciwstawny. Podobnie, rozszerzanie i ochłodzenie produktów przemiany wywierają wzajemnie przeciwstawny wpływ na stan równowagi reakcji C i D.

W pełni poprawne określenie stanu równowagi danej reakcji może być wyznaczone tylko po określeniu ścisłej wartości stałej równowagi, przy uwzględnieniu wartości temperatury i ciśnienia, w jakich reakcja zachodzi.

Przy analizie czynników wpływających na skład produktów wybuchu może być również przydatna tzw. zasada maksymalnego wydzielania ciepła. Zgodnie z tą zasadą, uprzywilejowane są te reakcje, które dają (kolejno) największy efekt cieplny. Poniżej przedstawiamy wartości efektów energetycznych, jakie powstają przy utlenieniu jednego mola tlenu z utworzeniem różnych związków (w temperaturze 298,15 K)



$1/2\ O_2 + 2/3\ Al \rightarrow 1/3\ Al_2O_3 \quad + 557,3\ kJ$



$1/2\ O_2 + 1/2\ C \rightarrow 1/2\ CO_2 \quad + 196,75\ kJ$



$1/2\ O_2 + C \rightarrow CO \quad + 111,77\ kJ$



$1/2\ O_2 + H_2 \rightarrow H_2O \quad + 240,57\ kJ$

W zależności od potrzeb wykorzystane mogą być również inne reguły, pozwalające uwzględnić wpływ specyfiki przemiany wybuchowej na postać równania rozkładu.

Obliczanie ciepła wybuchu. Znajomość równania rozkładu wybuchowego jest podstawą do określenia efektu energetyczenego wybuchu, czyli obliczenia ilości energii, jaka wydzieliła się w czasie przemiany wybuchowej. Ciepło wybuchu obliczamy wg prawa Hessa (por. pkt 1.2.5).

1.5.3. Wyznaczanie parametrów detonacji gazowej

Podstawą do określania zależności pomiędzy stężeniami produktów i substratów dla reakcji



$$A + B \Leftrightarrow C + D \qquad (1.87)$$

jest tzw. prawo działania mas ([19 ÷ 22]), które może być zapisane w postaci

$$\frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} = K(p,T) \tag{1.88}$$

gdzie symbolami c_A, c_B, c_C i c_D oznaczone zostały stężenia reagentów, natomiast ν_A, ν_B, ν_C, ν_D są to współczynniki stechiometryczne reakcji.

W czasie reakcji chemicznych zachodzących w mieszaninie masy poszczególnych reagentów zmieniają się tak długo aż osiągną wartości spełniające warunek (1.88). Stąd zależność ta, podana po raz pierwszy przez Guldberga i Waagego w 1867 roku, nosi nazwę *prawa działania mas*. Wielkość $K(p,T)$ charakteryzuje stan w jakim osiągana jest równowaga i nazywana jest *stałą równowagi reakcji*.

Dla mieszaniny gazów doskonałych, po wykorzystaniu prawa Daltona zapisanego w postaci

$$\frac{p_i}{p} = \frac{y_i}{y} \tag{1.89}$$

gdzie p_i, y_i — ciśnienia parcjalne oraz ilości moli poszczególnych składników, przy czym $y = \sum_i y_i$, prawo działania mas może być wyrażone poprzez ciśnienia parcjalne

$$\frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = K_p(T) \tag{1.90}$$

Po wprowadzeniu stężeń molowych zależność (1.88) przyjmuje postać

$$\prod_i y_i^{\nu_i} = \left(\frac{y}{p}\right)^{\Delta\nu} K_p(T) \tag{1.91}$$

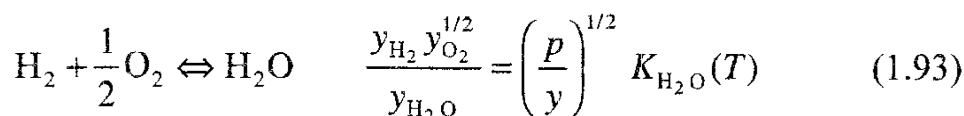
gdzie

$$\Delta\nu = \sum_i \nu_i \tag{1.92}$$

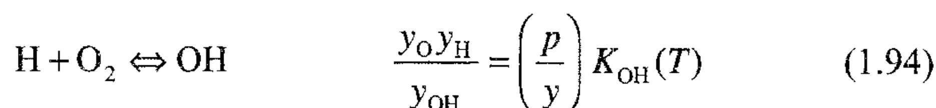
przy czym wartości ν_i dla substratów powinny być podstawiane ze znakiem ujemnym.

Wykorzystanie stałych równowagi, np. w postaci (1.91), pozwala na ścisłe określenie zależności pomiędzy stężeniami (koncentracjami molowymi) poszczególnych substancji występujących w mieszanine reagującej

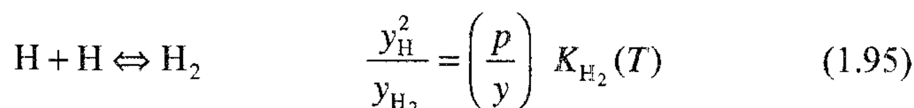
(produktach przemiany wybuchowej). Wyznaczenie rozwiązania wymaga jednakże uprzedniego wytypowania, które związki będą rozpatrywane jako produkty końcowe. Dla mieszanin gazowych o ogólnym wzorze $C_aH_bO_cN_d$, jako końcowe produkty spalania lub wybuchu rozpatrywane są zwykle następujące substancje chemiczne: CO, CO_2, H_2O, H , OH, H, O_2, O, N_2, N, NO. Zbiór niezależnych od siebie reakcji i odpowiadających im stałych równowagi określić można wówczas w następujący sposób



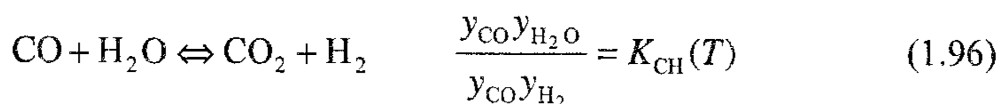
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow H_2O \qquad \frac{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}}{y_{H_2O}} = \left(\frac{p}{y}\right)^{1/2} K_{H_2O}(T) \qquad (1.93)$$



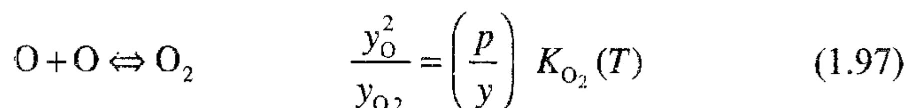
$$H + O_2 \Leftrightarrow OH \qquad \frac{y_O y_H}{y_{OH}} = \left(\frac{p}{y}\right) K_{OH}(T) \qquad (1.94)$$



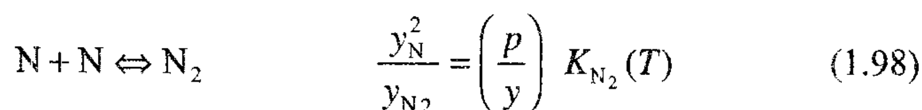
$$H + H \Leftrightarrow H_2 \qquad \frac{y_H^2}{y_{H_2}} = \left(\frac{p}{y}\right) K_{H_2}(T) \qquad (1.95)$$



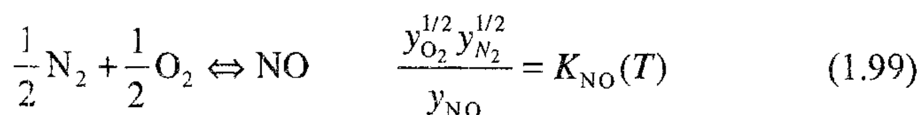
$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \frac{y_{CO} y_{H_2O}}{y_{CO} y_{H_2}} = K_{CH}(T) \qquad (1.96)$$



$$O + O \Leftrightarrow O_2 \qquad \frac{y_O^2}{y_{O2}} = \left(\frac{p}{y}\right) K_{O_2}(T) \qquad (1.97)$$



$$N + N \Leftrightarrow N_2 \qquad \frac{y_N^2}{y_{N2}} = \left(\frac{p}{y}\right) K_{N_2}(T) \qquad (1.98)$$



$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow NO \qquad \frac{y_{O_2}^{1/2} y_{N_2}^{1/2}}{y_{NO}} = K_{NO}(T) \qquad (1.99)$$

Wszystkie inne reakcje zachodzące w mieszaninie mogą być wyrażone jako kombinacje reakcji (1.93) ÷ (1.99). Ilość niezależnych reakcji równa jest liczbie reagentów pomniejszonej o ilość pierwiastków, z których związki te są utworzone. Układ równań pozwalający na określenie składu równowagowego otrzymywany jest przez uzupełnienie równań (1.93) ÷ (1.99) równaniami bilansu masy, odpowiadającymi zasadzie zachowania ilości moli pierwiast-

ków składowych (tj. C, H, O i N w rozpatrywanym przypadku) oraz równaniem stanu gazu doskonałego, z którego wyznaczane jest ciśnienie p.

Rozwiązanie wyznaczane jest dla zadanej wartości temperatury T. Kolejne wartości temperatury dobierane są tak, aby spełnione zostały warunki fizyczne, w jakich przemiana zachodzi. W przypadku rozwiązywania zadania o określaniu parametrów detonacji materiału wybuchowego, warunek doboru temperatury określony jest przez równanie adiabaty detonacyjnej

$$\varepsilon - \varepsilon_{0MW} = \frac{p + p_0}{2}(v_0 - v) + Q \tag{1.100}$$

W przypadku spalania pod stałym ciśnieniem, rozwiązanie zadania (tj. określenie równowagowego składu produktów przemiany) wyznaczane jest przy spełnieniu warunku

$$p = \text{const} \tag{1.101}$$

Natomiast wybuchowi w stałej objętości odpowiada warunek

$$\varepsilon - \varepsilon_{0MW} = Q \tag{1.102}$$

Odpowiednio mogą być formułowane inne warunki, np. pozwalające na określenie równowagowego składu produktów przemiany za frontem odbitej fali detonacyjnej i inne (por. np. [23]). Znanych jest wiele rozwiązań zagadnienia określania parametrów detonacji gazowej [23], [24]. Wartości parametrów detonacji typowych mieszanin gazowych przedstawiono w tablicy 1.5.

Na przykładzie mieszanin wodorotlenowych, przedstawiony został wpływ zmiany składu chemicznego mieszaniny, w stosunku do składu stechiometrycznego. Dane zawarte w tablicy ilustrują również wartości parametrów detonacji mieszanin typowych węglowodorów (metanu i acetylenu) z tlenem oraz z powietrzem. Ze względu na obecność w powietrzu azotu, który w przeważającej części nie uczestniczy w reakcjach przemiany wybuchowej, mieszaniny weglowodorów z powietrzem charakteryzują się relatywnie niższymi wartościami parametrów detonacji (w porównaniu z mieszaninami węglowodorowo-tlenowymi).

Podstawowe ograniczenie związane z wykorzystaniem stałych równowagi do rozwiązywania zadania o określeniu składu produktów przemiany związane jest z zależnością rozwiązującego układu równań od rodzaju związków chemicznych jakie występują w końcowych produktach przemiany. Wprowadzenie (lub pominięcie) związku chemicznego spośród substancji tworzących produkty wybuchu, wymaga zmiany układu równań

Tablica 1. 5

Parametry detonacji wybranych mieszanin gazowych

Skład chemiczny mieszaniny	ρ_0 kg/m^3	c_0 m/s	k_0	D m/s	$p_{C\text{-}J}$ MPa	$T_{C\text{-}J}$ K	k
$4\ H_2 + O_2$	0,3275	657,4	1,397	3403	1,815	3433	1,145
$3\ H_2 + O_2$	0,3887	603,5	1,397	3176	1,886	3607	1,134
$2\ H_2 + O_2$	0,4909	537,1	1,397	2837	1,904	3682	1,128
$H_2 + O_2$	0,6951	451,3	1,398	2320	1,8046	3468	1,130
$CH_4 + 2\ O_2$	1,090	355,5	1,360	2391	2,972	3726	1,131
CH_4 + pow. (stech.)	1,154	351,7	1,384	1801	1,742	2780	1,169
$C_2H_2 + 2{,}5\ O_2$	1,238	329,4	1,326	2424	3,429	4215	1,153
C_2H_2 + pow. (stech.)	1,174	344,1	1,373	1864	1,938	3114	1,158

określających problem (tj. równań (1.93) ÷ (1.99)). Wiąże się to z koniecznością modyfikacji algorytmu (i programu) rozwiązującego zagadnienie.

Ponadto, metoda nie uwzględnia w sposób bezpośredni reagentów występujących w fazach skondensowanych, tj. ciekłej lub stałej. W związku z tym, metody oparte o wykorzystanie stałych równowagi znajdują zastosowanie głównie do wyznaczania parametrów detonacji mieszanin gazowych, w których produkty przemiany występują w fazie gazowej.

1.5.4. Określanie składu równowagowego w złożonych układach wielofazowych

W wielu skondensowanych materiałach wybuchowych, zwłaszcza w mieszaninach wybuchowych, w końcowym składzie produktów przemiany wiele składników występuje w fazie skondensowanej. Wymaga to odmiennego podejścia przy określaniu składu produktów spalania, wybuchu i detonacji.

Warunek osiągnięcia równowagowego składu produktów przemiany wyprowadzany jest w tym przypadku z ogólnego warunku równowagi układu termodynamicznego przy stałej objętości

$$\Delta\varepsilon - T\Delta s \leq 0 \qquad (1.103)$$

lub przy stałej wartości ciśnienia

$$\Delta h - T\Delta s \leq 0 \tag{1.104}$$

gdzie sybolem h oznaczona została entalpia.

Warunki (1.103, 1.104) mogą być sformułowane jako wymóg minimalizacji potencjałów termodynamicznych

$$f(v, T, x) = \min \tag{1.105}$$

lub

$$g(p, T, x) = \min \tag{1.106}$$

gdzie

$$f(v,T) = \varepsilon(v,T) - T\,S(T,v) \tag{1.107}$$

oznacza energię swobodną, zaś

$$g(p,T) = h(p,T) - T\,S(T,p) \tag{1.108}$$

jest entalpią swobodną układu [20, 22].

Entalpię swobodną układu składającego się ze składników gazowych i w fazach skondensowanych (ciekłej bądź stałej) określić możemy w następujący sposób

$$\begin{aligned} g(p,\ T,\ x) \ = \ & \sum_{i=1}^{n_g} x_i [H_i(p,T) + \Delta_f H_i(0\,\mathrm{K}) + \\ & - T\,S_i(T,p) \ + RT \ln\frac{x_i}{x}] \ + \\ & + \sum_{i=n_g+1}^{n_g+n_s} x_i [H_i(p,T) + \Delta_f H_i(0\,\mathrm{K}) - \ T\,S_i(T,p)] \end{aligned} \tag{1.109}$$

przy czym przez x oznaczona została całkowita ilość moli produktów w stanie gazowym

$$x = \sum_{i=1}^{n_g} x_i \tag{1.110}$$

gdzie n_g i n_s oznaczają odpowiednio ilość składników występujących w fazach stałej i skondensowanej.

Przy określaniu entalpii i-tego składnika, we wzorze (1.109) wprowadzona została entalpia tworzenia w temperaturze 0 K. Wykorzystanie tak sformułowanej definicji entalpii, tzw. entalpii całkowitej, pozwala na uwzględnienie zmian entalpii układu wynikających zarówno ze zmiany wartości parametrów stanu (ciśnienia i temperatury), jak również na uwzględnienie wpływu zmian składu chemicznego na wartość entalpii swobodnej układu.

Dopuszczalnymi zmianami składu chemicznego układu są takie zmiany, przy których ilość moli poszczególnych składników spełnia równania bilansu masy

$$\begin{aligned} a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + \ldots + a_{1n} x_n &= b_1 \\ a_{21} x_1 + a_{22} x_2 + \ldots + a_{2n} x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{m1} x_1 + a_{m2} x_2 + \ldots + a_{mn} x_n &= b_m \end{aligned} \tag{1.111}$$

gdzie: a_{ij} — współczynniki określające ilość atomów i-tego pierwiastka w związku chemicznym o numerze j; b_i — ilość moli i-tego pierwiastka w rozpatrywanej ilości mieszaniny (jednostce masy); m —ilość pierwiastków występujących w związkach tworzących mieszaninę.

Zagadnienie określenia równowagowego składu chemicznego może być wówczas rozpatrzone jako zadanie określenia warunkowego minimum funkcji

$$g(T, p, x) = \min \tag{1.112}$$

które zachodzi przy spełnieniu przez zbiór zmiennych niezależnych $x = \{x_1, x_2, \ldots x_n\}$ warunków wynikających z równań bilansu masy.

Wartości T i p traktowane są jako wielkości parametryzujące proces wyznaczania rozwiązania. Relacje pomiędzy p i T określone są przez równania stanu i zależność odpowiadającą warunkowi fizycznemu, w jakim zachodzi proces (równania (1.100) ÷ (1.102)).

Zagadnienie to jest zadaniem optymalizacji warunkowej [25] i moż... być rozwiązane metodą mnożników Lagrange'a ([25, 26]).
W tym celu tworzymy funkcję

$$Q(x) = g(T, p, x) + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \left(b_i - \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j \right) \tag{1.113}$$

gdzie λ_i, $i = 1, \ldots m$, są zmiennymi (mnożnikami Lagrange'a).

Ponieważ poszukiwane rozwiązanie wyznaczane jest dla określonej wartości temperatury i ciśnienia, stąd T i p nie są uwidocznione jako argumenty funkcji Q.

Zagadnienie określenia minimum funkcji $Q(x)$ rozwiązywane jest metodą najmniejszego spadku [26, 27]. Proces wyznaczania rozwiązania przeprowadzamy wychodząc z wyjściowego zbioru wartości $y = \{y_1, y_2, \dots y_n\}$, który dobieramy tak, aby spełnione były równania bilansu masy (1.113). W otoczeniu punktu y, który z założenia jest zbiorem wielkości nieujemnych, funkcję $g(T, p, x)$ rozłożyć możemy w szereg Taylora względem różnic $\omega_i = x_i - y_i$. Aproksymację funkcji $g(p, T, x)$ powstałą po pominięciu wyrazów rzędu większego niż drugi przedstawić możemy następująco

$$Y(x) = g(T,p,x) + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial g}{\partial x_i}\Big|_{x=y} \omega_i + + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k}\Big|_{x=y} \omega_i \cdot \omega_k \qquad (1.114)$$

Po uwzględnieniu sposobu określenia funkcji $g(T, p, x)$ (por. (1.109)), funkcja $Y(x)$ wyrazi się zależnością

$$Y(x) = g(p,y,T) + \left\{ \sum_{i=1}^{n_g} \left[G_i^0(T) + RT\ln\frac{p}{p^0} + RT\ln\frac{y_i}{y} \right](x_i - y_i) + + \sum_{i=n_g+1}^{n} G_i^0(T,p)(x_i - y_i) \right\} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_g}\sum_{k=1}^{n_g} RT\left[\frac{\delta_{ik}}{y_k} - \frac{1}{y}\right](x_i - y_i)(x_k - y_k) \qquad (1.115)$$

przy czym w powyższych wzorach, symbol $G_i^0(T)$ oznacza standardową entalpię swobodną

$$G_i^0(T) = H_i^0(T) + \Delta_f H_i(0\,\mathrm{K}) - TS_i^0(T) \qquad (1.116)$$

Po aproksymacji funkcji $g(T, p, x)$ przez funkcję $Y(x)$, funkcja $Q(x)$ przyjmuje postać

$$Q(x) = Y(p,T,x) + \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \left(b_i - \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j \right) \qquad (1.117)$$

Istotą metody najmniejszego spadku jest przeprowadzenie minimalizacji funkcji $Q(x)$ określonej zależnością (1.117).

Szczegóły postępowania znaleźć można w pracach [26] ÷ [28]. W pracy [27] przedstawiono sposób redukcji rozwiązującego układu równań, który pozwala sprowadzić wyjściowy układ $m + n + 1$ równań, otrzymywany w wyniku minimalizacji funkcji (1.117), do zredukowanego układu zawierającego $m + n_s + 1$ równań. Ze względu na to, że przejście do zredukowanego układu równań następuje poprzez kombinacje liniowe równań, w procesie obliczeń nie występują takie kroki, jak np. dzielenie przez małą liczbę, co może prowadzić do wprowadzenia błędów maszynowych. Pozwala to na zachowanie jednakowej dokładności obliczeń dla wszystkich wyznaczanych wielkości. Jeżeli mnożniki Lagrange'a, stanowiące rozwiązanie zredukowanego układu równań, wyznaczone zostają np. z dokładnością 8 cyfr znaczących, to przy odwracaniu zredukowanego układu, zachowana zostanie podobna dokładność określenia stężeń molowych poszczególnych substancji, niezależnie od absolutnej wartości stężenia molowego danej substancji (która może być np. rzędu 10^{-19}).

Jako ilustrację metody określania składu produktów przemiany materiału wybuchowego w przypadku, gdy produkty przemiany są układem zawierającym wiele faz, możemy wskazać wyniki otrzymane dla prochu czarnego. W tablicy 1.6 przedstawiony został skład chemiczny produktów spalania uzyskany dla prochu czarnego o następującym składzie [29]:

KNO_3 (saletra potasowa)	75 %
węgiel drzewny	15 %
siarka	10 %

Ze względu na obecność potasu i siarki, produkty spalnia prochu czarnego zawierają szczególnie dużo związków mogących występować w postaci skondensowanej. Przy określaniu składu równowagowego, prowadzona była weryfikacja występowania w produktach spalania prochu następujących składników w fazie stałej (ciekłej) $K_{(s)}$, $K_2O_{(s)}$, $KO_{2(s)}$, $K_2O_{2(s)}$, $KOH_{(s)}$, $K_2SO_{4(s)}$, $K_2CO_{3(s)}$, $KNO_{2(s)}$. Podane w tablicy 1.6 ilości moli poszczególnych substancji odnoszą się do 1 kg mieszaniny wyjściowej.

Tablica 1.6

Skład produktów spalania prochu czarnego

O	$0{,}5941 \times 10^{-4}$	O_2	$0{,}1020 \times 10^{-3}$	H	$0{,}8904 \times 10^{-2}$
H_2	0,9411	OH	$0{,}9910 \times 10^{-2}$	H_2O	4,0361
S	$0{,}1959 \times 10^{-1}$	S_2	0,6476	S_3	$0{,}8317 \times 10^{-2}$
S_4	$0{,}2762 \times 10^{-4}$	S_5	$0{,}2610 \times 10^{-5}$	S_6	$0{,}1566 \times 10^{-7}$
S_7	$0{,}7179 \times 10^{-9}$	S_8	$0{,}5907 \times 10^{-11}$	SO	0,2053
SO_2	0,73735	SO_3	$0{,}6503 \times 10^{-4}$	S_2O	$0{,}4198 \times 10^{-1}$
H_2S	0,7451	H_2SO_4	$0{,}1108 \times 10^{-6}$		
N	$0{,}5548 \times 10^{-6}$	N_2	3,7006	N_3	$0{,}1126 \times 10^{-9}$
NO	$0{,}1599 \times 10^{-2}$	NO_2	$0{,}1707 \times 10^{-6}$	N_2O	$0{,}1297 \times 10^{-5}$
NH_3	$0{,}6823 \times 10^{-3}$	NS	$0{,}9731 \times 10^{-4}$		
$C_{(g)}$	$0{,}3930 \times 10^{-10}$	CO	4,0964	CO_2	2,5782
CH_4	$0{,}2960 \times 10^{-5}$	HCOOH	$0{,}2574 \times 10^{-3}$		
K_2	$0{,}3630 \times 10^{-8}$	KO	$0{,}4247 \times 10^{-5}$	K_2O	$0{,}1015 \times 10^{-8}$
K_2O_2	$0{,}1412 \times 10^{-11}$	KH	$0{,}1293 \times 10^{-4}$	KOH	$0{,}3479 \times 10^{-2}$
$K_2O_2H_2$	$0{,}7076 \times 10^{-6}$	K_2SO_4	$0{,}1344 \times 10^{-7}$	KNO_2	$0{,}3951 \times 10^{-7}$
KNO_3	$0{,}2971 \times 10^{-11}$	K_2CO_3	$0{,}1570 \times 10^{-7}$		
K_2CO_3s	3,6826				

Przedstawiona powyżej metoda określania równowagowego składu produktów przemiany wybuchowej znalazła szerokie zastosowanie jako podstawa do numerycznych kodów pozwalających na określanie parametrów detonacji i wybuchu materiałów wybuchowych o zadnym wyjściowym składzie chemicznym [28 ÷ 31]. Opracowane kody pozwalają na wykonywanie obliczeń przy uwzględnieniu różnych rodzajów warunków fizycznych (por. zależności (1.100) ÷ (1.102)) w jakich zachodzi wybuch.

Wykorzystanie obliczeń numerycznych pozwala na analizę parametrów detonacji badanych materiałów wybuchowych i prognozowanie właściwości materiałów wybuchowych o zadanym składzie chemicznym. Zaletą metod obliczeniowych jest to, że pozwalają na określenie kompletu parametrów (prędkość detonacji, ciśnienie, prędkość masowa w punkcie C-J, temperatura, wykładnik politropy, ciepło przemiany wybuchowej) charakteryzujących proces detonacji danego materiału wybuchowego. W wyniku pomiarów eksperymentalnych, otrzymujemy wartości tylko niektórych z tych parametrów.

Najważniejszym ograniczeniem występującym przy stosowaniu numerycznych metod do określania parametrów detonacji jest wciąż niewystarczająca znajomość właściwości produktów detonacji w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. W warunkch panujących w fali detonacyjnej skondensowanych materiałów wybuchowych (por. tablica 1.4), właściwości poszczególnych składników w sposób daleki odbiegają od właściwości gazu doskonałego.

Jednym z równań stanu szeroko stosowanym przy opisie właściwości produktów detonacji skondensowanych materiałów wybuchowych jest tzw. równanie stanu BKW (Beckera-Kistiakowskiego-Wilsona) [28]

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \xi e^{\beta\xi} \tag{1.118}$$

gdzie V oznacza objętość molową, natomiast ξ jest wielkością zdefiniowaną w następujący sposób

$$\xi = \frac{\kappa \sum_{i=1}^{n_g} \frac{x_i}{x} k_i}{V\left(T + T^{\theta}\right)^{\alpha}} \tag{1.119}$$

przy czym współczynniki k_i, zwane kowolumenami, uwzględniają wpływ nieidealnych właściwości poszczególnych składników mieszaniny, natomiast β, κ, α oraz T^{θ} są współczynnikami liczbowymi. Na podstawie danych doświadczalnych charakteryzujących daną substancję (np. CO_2, N_2, CO itp.) w wysokich ciśnieniach i temperaturach, określane są wartości kowolumenów oraz określany jest sposób ich obliczania dla tych substancji, dla których dane o ich zachowaniu się w warunkach wysokich ciśnień i temperatur nie są pełne [28, 32]. Odpowiednio, na podstawie analizy danych charakteryzujących detonację materiałów wybuchowych o znanym składzie chemicznym, dobierane są wartości parametrów β, κ, α oraz T^{θ} [28, 32]. Duża ilość prac porównawczych i analitycznych, poświęconych doborowi (kalibracji) wartości parametrów równania stanu BKW, decyduje o jego przydatności do analizy większości materiałów wybuchowych z grupy CHNO.

Literatura

[1] V. Acosta, C. L. Cowan, B. J. Graham, *Podstawy fizyki współczesnej*, PWN, Warszawa, 1981.

[2] M. J. Sienko, R. A. Plane, *Chemia, podstawy i zastosowania*, WNT, Warszawa, 1992.

[3] K. Gumiński, P. Petelenz, *Elementy chemii teoretycznej*, PWN, Warszawa, 1989.

[4] R. McWenny, *Coulsona wiązania chemiczne*, PWN, Warszawa, 1987.

[5] А. В. Курдюмов, А. Н. Пилянкевич, *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора*, Науковая Думка, Киев, 1979.

[6] *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa, 1974.

[7] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, 1989–1990, CRC Press, Boca Raton, Florida.

[8] В. П. Глушко, ред ., *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, т. I – IV, Наука, Москва, 1978–1980.

[9] Combustion Processes, B. Lewis, R. N. Pease, H. S. Taylor ed., Princeton, 1956.

[10] Я. Б. Зельдович, *К теории горения порохов и взрывчатых веществ*, Журн. Теорет. Эксп. Физ., т. 12, вып. 11/12, 1942.

[11] M. Sieriebriakow, *Balistyka wewnętrzna*, Wyd. MON, Warszawa, 1955.

[12] E. Włodarczyk, *Wstęp do mechaniki wybuchu*, WNT, Warszawa, 1994.

[13] S. J. Hoffman, H. Krier, *Fluid mechanics of deflagration-to-detonation transition in porous explosives and propellants*, AIAA Journal, 19, No 12, 1981, s. 1571.

[14] J. W. Kury, R. Don Breithaupt, *Detonation product equation of state for baratol*, Proc. Ninth Symposium (International) on Detonation, August 28 – September 1, 1989, Portland, Oregon, s. 1378.

[15] R. L. Simpson, F. H. Helm, P. C. Crawford, J. W.Kury, *Particle size effects in the initiation of explosives containing reactive and non-reactive continous phases*, Proc. Ninth Symposium (International) on Detonation, August 28 – September 1, 1989, Portland, Oregon, s. 25.

[16] E. Włodarczyk, *Podstawy detonacji*, WAT, Warszawa, 1995.

[17] Cz. Rymarz, *Mechanika ośrodków ciągłych*, PWN, Warszawa, 1993.

[18] Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович , В. П. Челышев, Б. И. Шехтер,*Физика взрыва*, Наука, Москва, 1975.

[19] M. A. Cook, *The science of high explosives*, Reinhold Publ. Corp., London, 1958.

[20] *Chemia fizyczna* (pod red. K. Gumińskiego), PWN, Warszawa, 1980.

[21] J. Terpiłowski, *Przemiany energetyczne w chemii nieorganicznej*, WNT, Warszawa, 1993.

[22] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Elementy termodynamiki chemicznej*, Ofic. Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1993.

[23] Ю. А. Николаев, М. Е. Топчиян, *Расчет равновесных течений в детонационных волнах и газах*, ФГВ, 13, No 3, 1977.

[24] C. L. Eisen, R. Gross, T. Rivlin, *Theoretical calculations in gaseous detonation*, AFOSR TN 58-326, Fairchild Engine Div., Deer Park, 1958.

[25] W. Findeisen, J. Szymanowski, A. Wierzbicki, *Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji*, PWN, Warszawa, 1980.

[26] W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Dantzig, *Chemical equilibrium in complex mixtures*, J. Chem. Phys., 28, 1958, s. 751–755.

[27] A. Papliński, *Określanie równowagowego składu produktów reakcji w złożonych układach chemicznych*, Biul. WAT, 42, nr 2, 1993.

[28] Ch. Mader, *Numerical modeling of detonations*, Univ. of California, Berkeley, 1979.

[29] A. Papliński, *Równowagowe obliczenia chemiczne z uwzględnieniem dużej ilości składników*, Biul WAT, 42, Nr 11, 1993.

[30] M. Cowperthwaite, W. H. Zwisler, *TIGER computer program documentation*, SRI International, 1968.

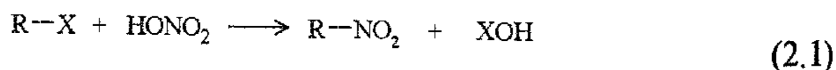
[31] S. Gordon, B. J. Mc Bride, *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonation*, NASA sp-273, (1971).

[32] M. L. Hobbes, M. R. Baer, *Noni deal thermoequilibrium calculations using a large product data base*, Shock Waves, 2, 1992, s. 177–187.

Rozdział 2

TEORETYCZNE PODSTAWY PROCESU NITROWANIA

Reakcja nitrowania została odkryta w 1834 roku przez Mitcherlicha, który otrzymał nitrobenzen działając kwasem azotowym na benzen. Do chwili obecnej związki nitrowe są najczęściej otrzymywane w reakcji odpowiednich substratów z kwasem azotowym. Sumarycznie reakcja nitrowania wyraża się równaniem



$$R{-}X + HONO_2 \longrightarrow R{-}NO_2 + XOH \tag{2.1}$$

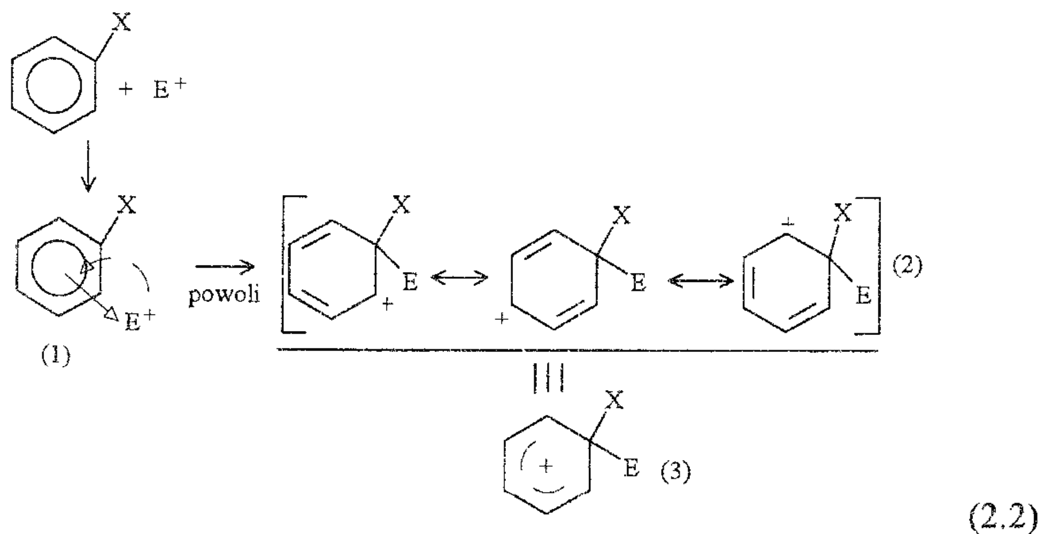
gdzie R—X — związek organiczny zamieniający podstawnik X (najczęściej atom wodoru) na grupę nitrową (—NO_2).

Przytoczone równanie informuje jedynie o produktach reakcji, a nie o jej przebiegu. W rzeczywistości reakcja (2.1) przebiega w wyniku szeregu stadiów przejściowych i nie wchodzi w nią kwas azotowy, lecz produkty jego przemian. Do początku lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku reakcja nitrowania arenów była traktowana jako reakcja substytucji elektrofilowej zachodząca według czystego mechanizmu heterolitycznego (jonowego). Mechanizm ten oraz sposób tworzenia się czynnika elektrofilowego (jonu nitroniowego NO_2^+) w różnych mieszaninach nitrujących przedstawiono w punkcie 2.1. Późniejsze badania podważyły niektóre utarte przekonania wskazując na możliwość przebiegu reakcji nitrowania poprzez stadium obejmujące tworzenie kationorodnika arenowego. Mechanizm nitrowania rozpoczynający się jednoelektronowym utlenieniem związku aromatycznego opisano w punkcie 2.2. Rodnikowy mechanizm nitrowania węglowodorów alifatycznych w fazie ciekłej i gazowej przedstawiono w punkcie 2.3. Specyficzne cechy N-nitrowania amin oraz estryfikacji alkoholi kwasem azoto-

wym, traktowanej jako O-nitrowanie opisano w punktach 2.4 i 2.5 niniejszego rozdziału.

2.1. Nitrowanie jako elektrofilowa substytucja w pierścieniu aromatycznym

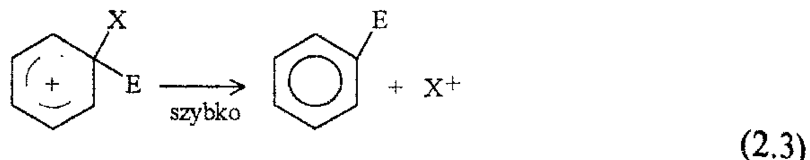
Reakcje substytucji elektrofilowej (podstawienia elektrofilowego) należą do najbardziej typowych reakcji związków aromatycznych benzoidowych jak i niebenzoidowych [1÷6]. Czynnikiem atakującym ujemny biegun układu aromatycznego (elektrofilem) jest w tych reakcjach kation lub dodatni biegun spolaryzowanej cząsteczki odczynnika. Jeśli elektrofil jest jonem dodatnim to atakuje pierścień aromatyczny, wskutek czego powstaje początkowo luźny addukt (1) zwany kompleksem z przeniesieniem ładunku (charge-transfer), w którym elektrofil związany jest z całym układem sześciu elektronów arenu. Następnie ładunek dodatni elektrofila przenosi się do układu Π pierścienia aromatycznego, a elektrofil zostaje przyłączony wiązaniem σ do atomu węgla. Powstały karbokation jest hybrydą rezonansową (2), przedstawianą często w sposób skrótowy (3)



(2.2)

Fragment okręgu zaznaczony w pierścieniu linią przerywaną symbolizuje cztery elektrony Π na zdelokalizowanych orbitalach obejmujących pięć atomów węgla pierścienia. Szósty nasycony atom węgla, do którego nastąpiło przyłączenie elektrofila E^+ ma hybrydyzację sp^3. Jony tego typu noszą nazwę ***kompleksów*** σ. Pojawienie się stanu nienasyconego stabilizowanego jedynie przez rezonans sprawia, że przejściowy karbokation (kompleks σ)

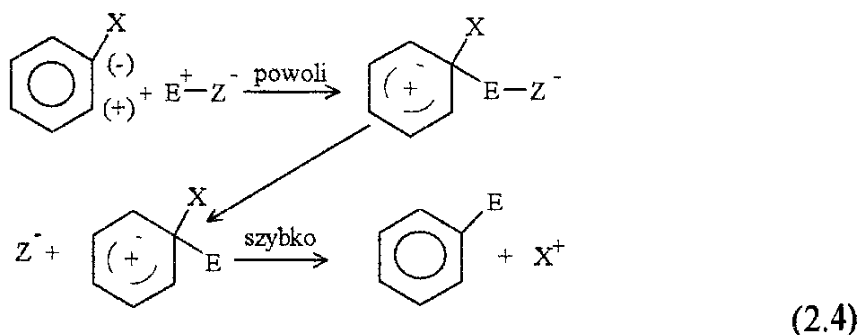
jest na ogół bardzo reaktywnym związkiem i musi ulegać stabilizacji w wyniku dalszej reakcji. Najdogodniejszą drogą stabilizacji kompleksu σ jest rearomatyzacja układu przez odszczepienie kationu X^+. Jest to, jak wykazały badania izotopowe Melandera, drugi etap przebiegu substytucji w układach aromatycznych [3]



(2.3)

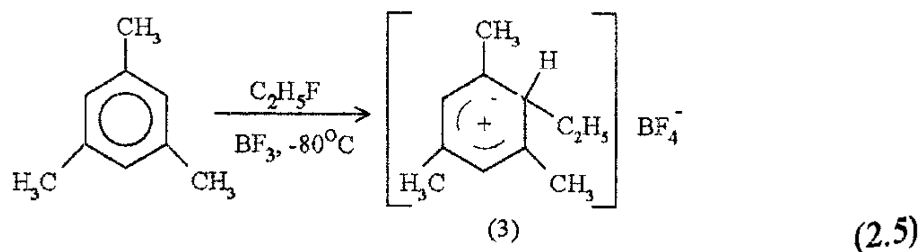
Pierwszy etap reakcji (tworzenie kompleksu σ — reakcja 2.2) jest prawie zawsze wolniejszy od etapu drugiego (stabilizacja kompleksu σ — reakcja 2.3), a zatem limituje szybkość całego procesu.

Jeśli elektrofilem nie jest jon, lecz cząsteczka dwubiegunowa (dipol), to przejściowy kompleks σ musi być naładowany ujemnie, chyba że część dipola wraz z parą elektronów odchodzi podczas procesu np.



(2.4)

Przekonywującym dowodem świadczącym o słuszności powyższego mechanizmu substytucji w układach aromatycznych było wyodrębnienie przejściowych kompleksów σ. Dokonali tego Olah i Khum, wydzielając związek (3) w postaci ciała stałego o temperaturze topnienia –15 °C [5]



(2.5)

Powstaje on w prowadzonej w temperaturze –80°C reakcji 1,3,5-trimetylobenzenu z fluoroetanem wobec fluorku boru jako katalizatora.

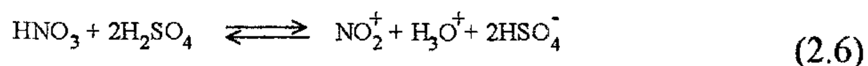
Substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym obejmuje reakcje nitrowania, halogenowania, sulfonowania, reakcje Friedla-Craftsa i wiele innych [1]. Wszystkie zmiany jakim ulega pierścień aromatyczny w trakcie tych reakcji są w zasadzie takie same, niezależnie od rodzaju czynnika elektrofilowego. Z tego powodu najwięcej uwagi przy badaniu mechanizmu substytucji poświęcono identyfikowaniu czynnika atakującego i sposobom jego wytwarzania.

2.1.1. Natura i wytwarzanie jonu nitroniowego

Nitrowaniu ulega większość związków aromatycznych, a reakcję można przeprowadzić w rozmaitych warunkach. Najczęściej stosowanym układem nitrującym jest mieszanina stężonych kwasów azotowego i siarkowego. W przypadku aktywnych substratów aromatycznych można nitrować samym kwasem azotowym albo też jego roztworami w wodzie, kwasie octowym, bezwodniku octowym lub w rozpuszczalnikach organicznych, np. nitrometanie. Jeśli wymagane są warunki bezwodne, to nitrowanie prowadzi się za pomocą N_2O_5 w tetrachlorku węgla i w obecności P_2O_5, który usuwa wodę powstającą w reakcji. Reakcję nitrowania w środowisku zasadowym można przeprowadzić używając estrów kwasu azotowego takich, jak np. azotan etylu ($C_2H_5ONO_2$). Odczynniki te mogą być również stosowane wraz z katalizatorami protonowymi lub kwasami Lewisa. Innymi odczynnikami nitrującymi są bezwodniki mieszane, np. azotan acetylu CH_3COONO_2 i halogenki nitroniowe (XNO_2), wraz z katalizatorem Friedla-Craftsa, np. $FeCl_3$ oraz sole nitroniowe, np. NO_2BF_4, NO_2PF_6, NO_2ClO_4.

W przypadku wszystkich wymienionych czynników nitrujących cząstką atakującą jest z reguły kation nitroniowy NO_2^+. Jon ten tworzy się między innymi w następujących reakcjach:

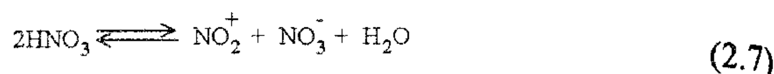
1. W stężonym kwasie siarkowym w wyniku reakcji kwas - zasada, w której kwasem jest kwas siarkowy, a zasadą dużo słabszy kwas azotowy



$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (2.6)$$

Możemy uważać, że bardzo mocny kwas siarkowy powoduje całkowitą jonizację HNO_3 raczej na jony $HO^-...^+NO_2$, niż w zwykły sposób na jony $H^+...^-ONO_2$.

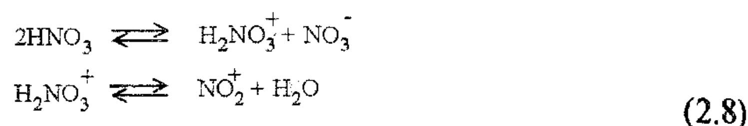
2. W czystym stężonym kwasie azotowym w wyniku podobnej reakcji kwas - zasada, w której jedna cząsteczka kwasu azotowego jest kwasem a druga zasadą



$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O \qquad (2.7)$$

Równowaga tej reakcji jest przesunięta w lewo (jonizacja zachodzi w ok. 4%) jednak ilość jonów NO_2^+ jest wystarczająca aby nitrowanie mogło przebiegać.

3. Jonizacja na skutek równowagowej reakcji kwas - zasada zachodzi w niewielkim stopniu również w rozpuszczalnikach organicznych



$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$
$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \qquad (2.8)$$

Niekiedy w przypadku takich układów nitrujących elektrofilem nie jest jon nitroniowy, lecz cząsteczki typu $NO_2—OH_2^+$ lub $NO_2—HO^+OCCH_3$. W elektrofilach tych druga cząsteczka (w podanych przykładach cząsteczka odpowiednio wody i kwasu octowego) stanowi nośnik jonów nitroniowych [3]. Mechanizm reakcji jest w zasadzie taki sam jak wówczas, gdy atakuje jon NO_2^+ z tym, że nośnik ulega oderwaniu w którymś z etapów procesu (por. reakcja 2.4).

4. W przypadku nitrowania za pomocą N_2O_5 przyjmuje się, że ulega on spontanicznej dysocjacji



$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- \qquad (2.9)$$

5. Jon NO_2^+ jest oczywiście obecny, gdy stosuje się jako odczynnik nitrujący sole nitroniowe. Stwierdzono jednak, że w polarnych aprotonowych rozpuszczalnikach czynnikiem atakującym może być para jonowa np. $NO_2^+ ... BF_4^-$ [3]. Estry, bezwodniki oraz halogenki kwasu azotowego jonizują z wytworzeniem NO_2^+.

Istnieje wiele dowodów potwierdzających obecność jonu nitroniowego w większości reakcji nitrowania oraz świadczących o tym, że jest on czynni-

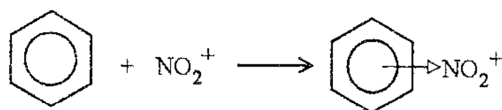
kiem atakującym [3]. Najważniejsze dowody spektroskopowe, kriometryczne, strukturalne i kinetyczne są następujące:

1. Rozpuszczenie HNO_3 w stężonym kwasie siarkowym powoduje zanik charakterystycznych dla niego pasm w widmie ramanowskim i pojawienie się pasm charakterystycznych dla liniowej cząsteczki O=N=O (1400 cm^{-1}) oraz dla HSO_4^- (1050 cm^{-1}).
2. Temperatura krzepnięcia H_2SO_4 obniża się po dodaniu HNO_3 prawie cztery razy bardziej niż należałoby oczekiwać gdyby nie ustaliła się równowaga zapisana równaniem (2.6). Wskazuje to na powstanie czterech nowych cząstek na każdą cząsteczkę kwasu azotowego rozpuszczonego w kwasie siarkowym.
3. Większość związków aromatycznych ulega reakcji nitrowania łatwo i z wysoką wydajnością przy zastosowaniu w roli reagenta roztworów soli nitroniowych w rozpuszczalnikach takich jak nitrometan czy kwas octowy. Obecność jonu NO_2^+ w tych solach została jednoznacznie potwierdzona za pomocą badań rentgenograficznych.
4. Szybkość reakcji nitrowania dla większości czynników nitrujących jest proporcjonalna tylko do stężenia jonu NO_2^+, a nie do stężenia innych cząstek. Jeśli czynnik nitrujący wytwarza ten jon w małych ilościach, to atak przebiega powoli i nitrowaniu ulegają tylko aktywne substraty.

Z dotychczasowych ustaleń eksperymentalnych wynika, że aktywnym czynnikiem elektrofilowym w większości reakcji nitrowania jest jon nitroniowy. Atak tego reagenta na pierścień aromatyczny i stabilizacja powstałego karbokationu stanowią zasadnicze etapy reakcji nitrowania arenów.

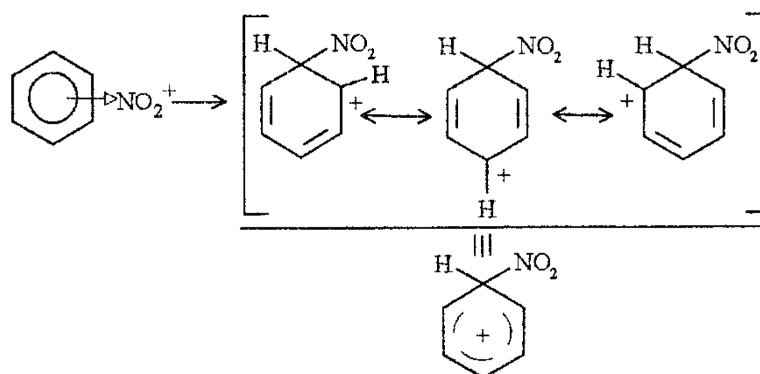
2.1.2. Mechanizm nitrowania arenów

Przyciągający elektrony kation nitroniowy szczególnie silnie oddziałuje z ruchliwymi chmurami elektronów Π pierścienia aromatycznego (np. benzenu). Pierwszy produkt przejściowy ma charakter luźnego adduktu, w którym elektrofilowy jon nitroniowy związany jest z całym układem Π - elektronowym bez wyróżnienia jakiegokolwiek położenia



(2.10)

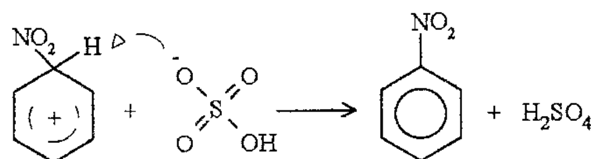
Powstały addukt nazywany jest *kompleksem z przeniesieniem ładunku* (charge-transfer), *kompleksem donorowo-akceptorowym* lub *kompleksem* Π [2]. W następnym etapie kation NO_2^+ przyłącza się do jednego z atomów węgla za pomocą zwykłego wiązania kowalencyjnego, tworząc karbokation (kompleks σ) — jon nitrobenzeniowy



(2.11)

Jon ten można przedstawić za pomocą trzech struktur mezomerycznych, które różnią się od siebie tylko położeniem wiązań podwójnych i ładunku dodatniego. Rzeczywisty jon musi więc być hybrydą rezonansową tych trzech struktur. Oznacza to, że ładunek dodatni nie jest zlokalizowany na jednym atomie węgla ale jest rozproszony w całej cząsteczce, przy czym jego gęstość jest szczególnie duża na atomach węgla w pozycjach *orto* i *para* w stosunku do atomu węgla połączonego z grupą —NO_2. Rozproszenie ładunku dodatniego w całej cząsteczce wskutek rezonansu powoduje, że jon ten jest trwalszy od jonu ze zlokalizowanym ładunkiem dodatnim.

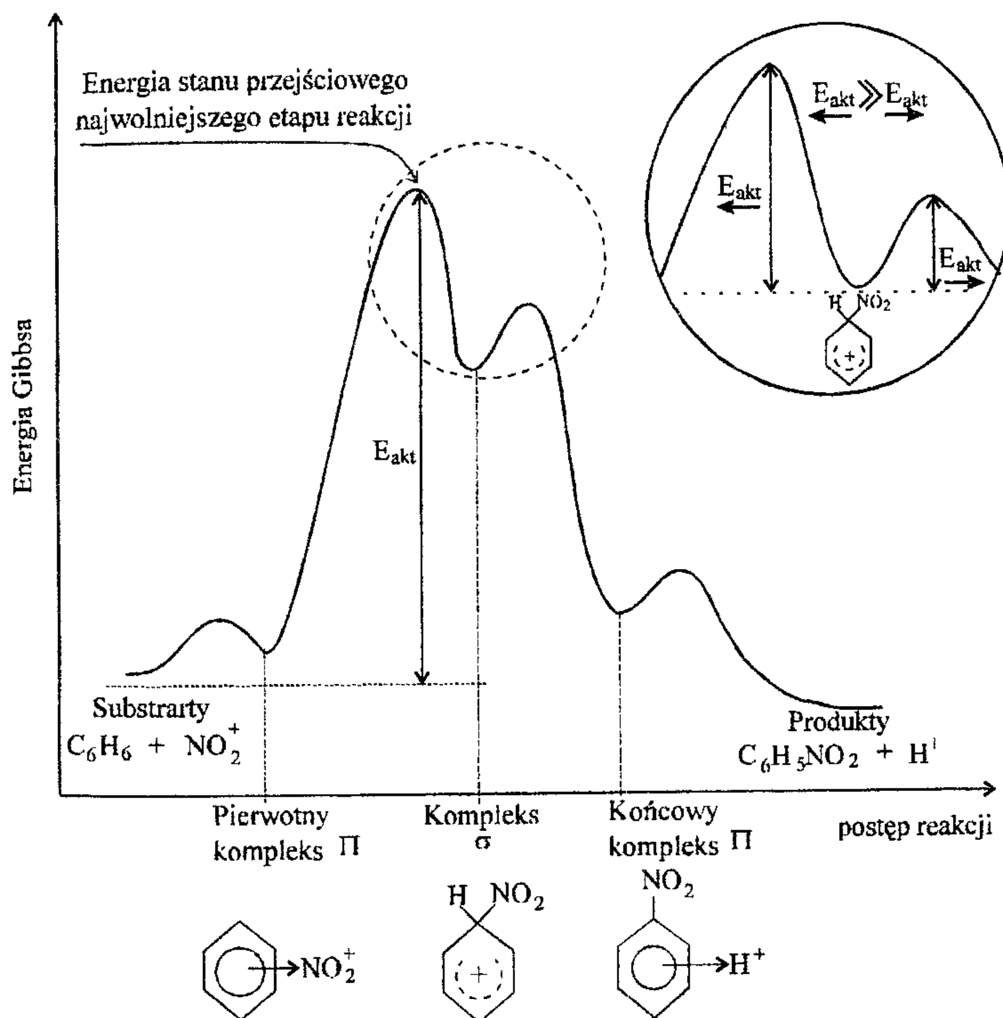
W ostatnim etapie procesu obecne w środowisku reakcji jony zasadowe (np. HSO_4^-) odrywają proton i tworzy się produkt substytucji, w którym podobnie jak w substracie zachowany jest pierścień stabilizowany przez sekstet elektronowy (następuje rearomatyzacja pierścienia)



(2.12)

Grupa odszczepiająca może tworzyć przejściowy kompleks Π zanim ostatecznie opuści otoczenie pierścienia [1, 3].

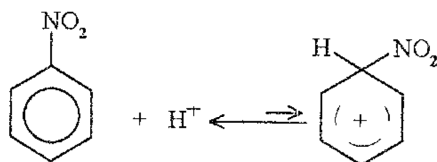
Tworzenie się kompleksu σ (reakcja 2.11) jest z reguły etapem najwolniej zachodzącym i kontrolującym szybkość całego procesu. Natychmiast po utworzeniu jon nitrobenzeniowy traci proton, szybko przekształcając się w cząsteczkę produktu, a cały proces ma charakter procesu nieodwracalnego. Zmiany energii Gibbsa w toku reakcji, w której tworzenie kompleksu σ jest etapem kontrolującym szybkość procesu przedstawiono na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Nitrowanie benzenu mieszaniną HNO_3/H_2SO_4. Powstawanie kompleksu σ jest etapem kontrolującym szybkość reakcji [1÷3]

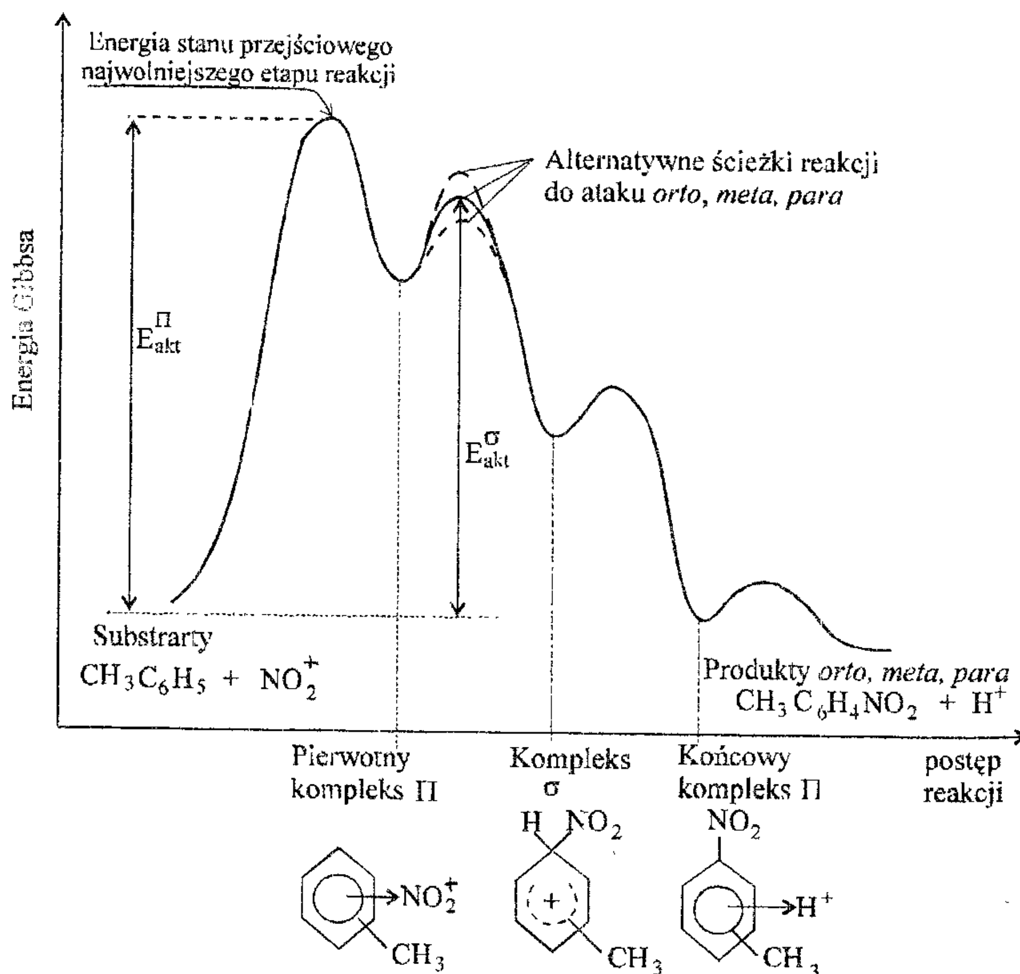
Etap przyłączenia kationu NO_2^+ do atomu węgla zachodzi powoli ponieważ bariera energetyczna (E_{act}) oddzielająca kompleks σ od substratów reakcji jest bardzo duża. Utworzony karbokation przekształca się w produkt, bo bariera energetyczna z prawej strony (przed karbokationem) jest znacznie niższa od bariery energetycznej z lewej strony (za karbokationem) — rys. 2.1. Wynika z tego jasno, dlaczego reakcje nitrowania kwasem azotowym nie są reakcjami

odwracalnymi. W reakcji odwrotnej do nitrowania nitrobenzen ulega protonowaniu tworząc kompleks σ, który oczywiście nie różni się niczym od jonu powstałego w procesie nitrowania i zachowuje się tak samo, tzn. dąży do uprzywilejowanego energetycznie odtworzenia nitrobenzenu przez odszczepienie protonu



(2.13)

Badania reakcji nitrowania benzenu i jego pochodnych metylowych za pomocą fluoroboranu nitroniowego w roztworze sulfolanu (1,1-ditlenek tetrahydrotiofenu) wykazały, że w tym przypadku proces jest kontrolowany etapem tworzenia się pierwotnego kompleksu Π [2]. Ilustrację teorii limitowania szybkości reakcji tworzeniem kompleksów Π przedstawia rys. 2.2.



Rys. 2.2. Nitrowanie toluenu za pomocą NO_2BF_4 w roztworze sulfolanu. Tworzenie się pierwotnego kompleksu Π decyduje o szybkości reakcji bo $E^{\Pi}_{akt} > E^{\sigma}_{akt}$ [3]

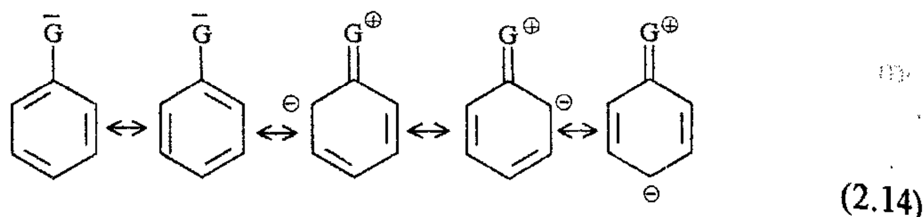
O tym, że powstawanie kompleksów Π jest etapem ograniczającym szybkość procesu nitrowania oraz, że w toku reakcji tworzą się kompleksy σ, świadczy niewielki wpływ rodzaju arenu na szybkość procesu przy jednoczesnym zachowaniu kierującego wpływu podstawników w pierścieniu aromatycznym. Dodatkowym potwierdzeniem jest występowanie korelacji pomiędzy szybkością nitrowania polimetylobenzenów za pomocą NO_2BF_4 z trwałością ich kompleksów Π z chlorowodorem [3].

Reasumując, można stwierdzić, że reakcja nitrowania arenów jest procesem wieloetapowym, w którym związkiem przejściowym jest karbokation (kompleks σ). Powstawanie kompleksu Π stanowi pierwszy etap reakcji, ale w większości przypadków etapem determinującym szybkość nitrowania jest etap tworzenia kompleksu σ. W każdym przypadku przejściowy karbokation stabilizuje się w bardzo szybkiej reakcji deprotonowania prowadzącej ostatecznie do odtworzenia aromatycznego charakteru pierścienia.

2.1.3. Wpływ podstawników — reaktywność i kierunek ataku

Gdy reakcji nitrowania ulega monopodstawiony benzen, wówczas grupa nitrowa może być skierowana w pozycje *orto*, *meta* lub *para*, a podstawienie może być wolniejsze lub szybsze niż w samym benzenie. Grupa już związana z pierścieniem decyduje o tym, którą pozycję zajmie grupa nitrowa oraz o tym, czy reakcja będzie przebiegała wolniej, czy szybciej niż z benzenem. Grupy, które zwiększają szybkość reakcji nazywamy ***aktywującymi***, a te, które zmniejszają szybkość ***dezaktywującymi***. Niektóre grupy kierują głównie w położenie *meta*; wszystkie one są dezaktywujące. Inne grupy kierują przede wszystkim w pozycje *orto* i *para*; niektóre z nich są także dezaktywujące, lecz większość stanowią grupy aktywujące.

Do początku lat siedemdziesiątych reaktywność arenów w reakcjach substytucji elektrofilowej oraz selektywność pozycyjną reakcji tłumaczono, biorąc pod uwagę rozkład gęstości elektronów w cząsteczce substratu. Zgodnie z tą teorią czynnik elektrofilowy atakuje te pozycje, które obdarzone są największym cząstkowym ładunkiem ujemnym. Na przykład dla związków z grupą ($\overline{G}$) mającą wolną parę elektronową na atomie związanym z pierścieniem, można zapisać następujące struktury mezomeryczne

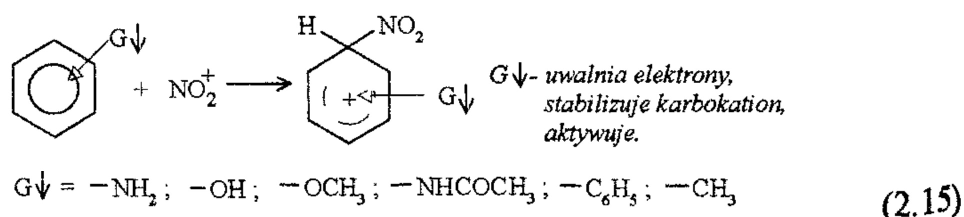


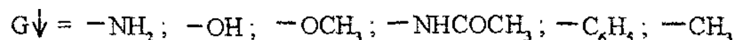
(2.14)

Pozycje *orto* i *para* wskutek udziału struktur dipolarnych w hybrydzie rezonansowej są bogatsze w elektrony niż pozycja *meta*. Wszystkie tego typu grupy kierują atak w pozycje *orto* i *para*. Teoria ta najczęściej umożliwia prawidłowe przewidzenie wyniku reakcji, ale znane są przypadki, w których na jej podstawie nie można uzasadnić składu izomerycznego produktów [3].

Obecnie wpływ każdej grupy na kierunek podstawienia oraz na reaktywność tłumaczy się wpływem efektów *indukcyjnych* i *mezomerycznych* na trwałość przejściowych kompleksów σ [1÷3]. Wiadomo, że kompleks ten jest hybrydą trzech struktur, w których ładunek dodatni jest rozproszony pomiędzy pozostałe atomy pierścienia, przy czym największą gęstością ładunku dodatniego charakteryzują się pozycje *orto* i *para* względem zaatakowanego atomu węgla (por. reakcja 2.2 i 2.11). Jeżeli w zaatakowanym pierścieniu znajduje się wcześniej wprowadzony podstawnik **G**, to oczywiste jest, że będzie on wywierał wpływ na trwałość karbokationu na skutek zmniejszania lub zwiększania gęstości ładunku dodatniego, zależnie od właściwości przyciągania lub odpychania elektronów przez ten podstawnik.

Wszystkie grupy **G↓** o elektronodonorowym efekcie indukcyjnym stabilizują tworzący się karbokation, ponieważ przyczyniają się do zmniejszenia ładunku dodatniego w pierścieniu

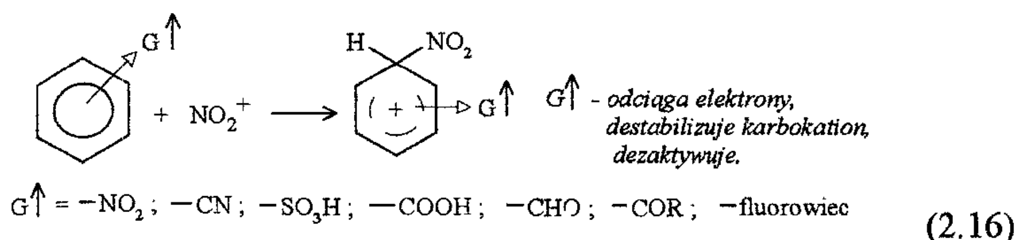




(2.15)

Grupa oddająca elektrony (**G↓**) staje się sama bardziej dodatnia. Wywołane tym rozproszenie ładunku powoduje stabilizację karbokationu i przyspieszenie reakcji nitrowania w stosunku do nitrowania niepodstawionego układu aromatycznego.

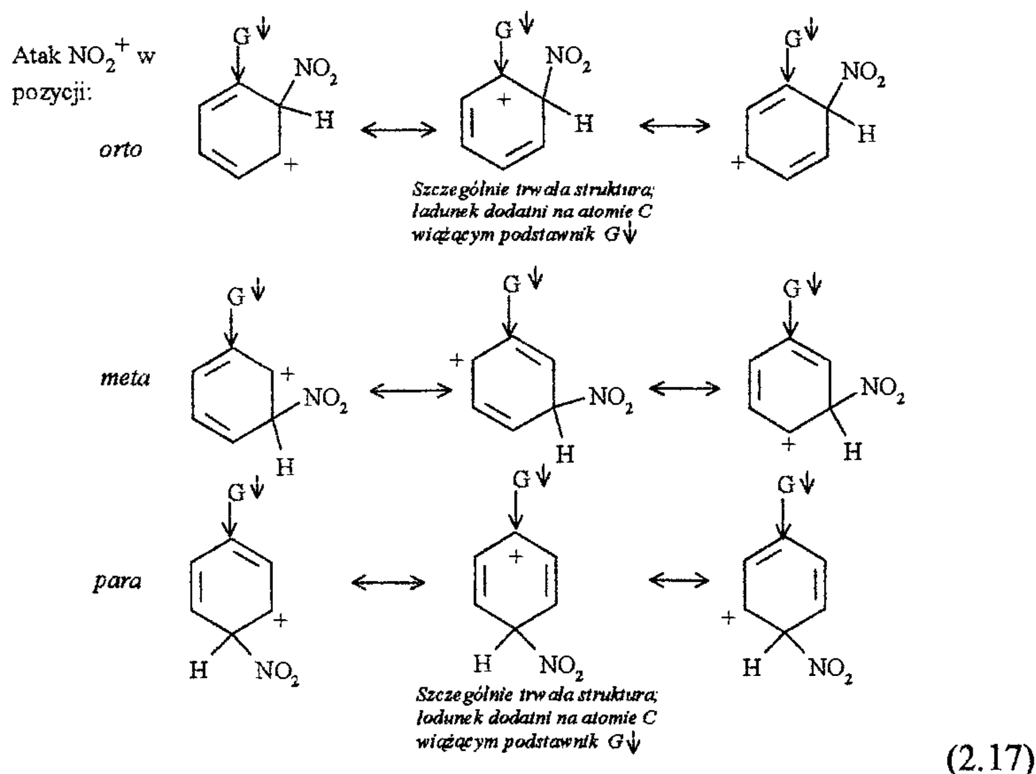
Grupy elektronoakceptorowe **G↑**, które zwiększają ładunek dodatni w pierścieniu, destabilizują przejściowy karbokation i tym samym zmniejszają szybkość reakcji nitrowania



(2.16)

Reaktywność podstawionych arenów w reakcji nitrowania zależy więc od charakteru podstawnika uwalniającego lub przyciągającego elektrony. Grupa, która oddaje elektrony — aktywuje pierścień, grupa która wyciąga elektrony — dezaktywuje pierścień.

Różnice we względnej trwałości kompleksów σ są także przyczyną znanego wpływu kierującego podstawników elektronodonorowych w pozycję *orto* i *para* oraz podstawników elektronoakceptorowych w pozycję *meta*. Możliwe struktury kompleksów σ powstałych wskutek przyłączenia grupy nitrowej w pozycji *orto*, *meta* i *para* względem podstawnika elektronodonorowego **G↓** przedstawiono na schemacie (2.17)

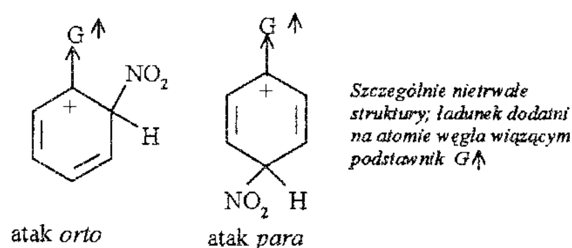


(2.17)

Grupa elektronodonorowa kieruje elektrony do wszystkich pozycji pierścienia, jednak działanie indukcyjne przejawia się najsilniej na węglu z nią związanym (efekt indukcyjny szybko maleje wraz z odległością). Z trzech kompleksów (2.17) jedynie *orto* i *para* mają struktury mezomeryczne,

w których cząstkowy ładunek dodatni występuje na tym węglu. W konsekwencji struktury te są szczególnie trwałe, a atak w pozycje *orto* i *para* jest uprzywilejowany w porównaniu z atakiem w pozycje *meta*. W efekcie grupa elektronodonorowa nie tylko działa aktywująco, ale także kieruje atak elektrofilowy w pozycje *orto* i *para* [3].

Analogiczne hybrydy rezonansowe karbokationów z podstawnikiem elektronoakceptorowym **G**↑ (tzn. wywierającym ujemny efekt indukcyjny) zawierają szczególnie nietrwałe struktury, w których ładunek dodatni jest na atomie węgla wiążącym ten podstawnik

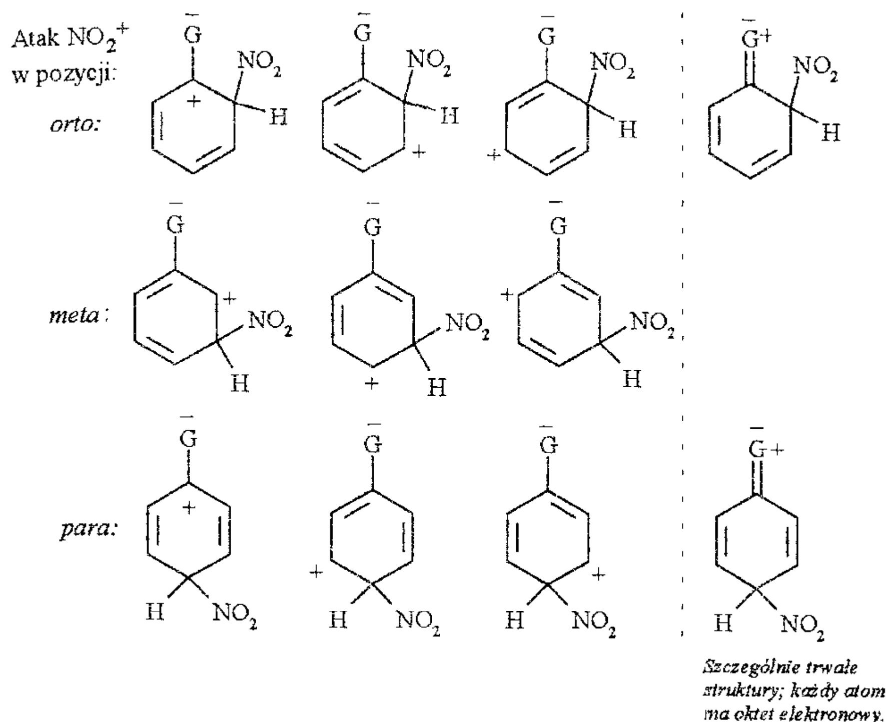


(2.18)

Ujemny efekt indukcyjny grupy **G**↑ powoduje pojawienie się cząstkowego ładunku dodatniego na najbliższym atomie węgla i dlatego atom ten wykazuje małą tendencję do przyjęcia dodatniego ładunku karbokationu. Udział struktur (2.18) w stabilizacji karbokationów *orto* i *para* jest w związku z tym niewielki i są one w istocie hybrydą tylko dwóch struktur. Ostatecznie kompleksy *orto* i *para* posiadające podstawnik elektronoakceptorowy są mniej trwałe niż trójstrukturowa hybryda powstała wskutek ataku na pozycję *meta*. Stąd wynika kierujący wpływ elektronoakceptorów w pozycję *meta* [3].

Poza oddziaływaniem indukcyjnym, pomiędzy grupą **G** i pierścieniem, często istnieje oddziaływanie rezonansowe, które również wpływa na względną trwałość kompleksu σ. Wpływ tego oddziaływania jest taki sam jak efektu indukcyjnego albo też przeciwny. Niektóre grupy (oznaczone symbolem $\bar{\mathbf{G}}$, np. $\bar{\mathbf{G}}$ = —NH_2, —OH i ich pochodne) mają wolną parę elektronów, które mogą zostać przesunięte w kierunku pierścienia. Karbokationy powstałe wskutek ataku na pozycję *orto* i *para* są hybrydą rezonansową nie tylko znanych już trzech struktur z ładunkiem dodatnim na atomach węgla pierścienia, ale także struktury, w której ładunek dodatni znajduje się na atomie związanym z pierścieniem i należącym do grupy $\bar{\mathbf{G}}$ (struktury 2.19). Trwałość kompleksów *orto* i *para* jest zwiększona nie tylko dlatego, że ich budowę można przedstawić za pomocą jeszcze jednej struktury, ale także dlatego, że odpowiada im niższa energia, a tym samym większy udział w hybrydach rezonansowych. Każdy atom (oczywiście z wyjątkiem

atomu wodoru) w tych strukturach ma pełny oktet elektronowy, podczas gdy wszystkie inne struktury zawierają jeden atom węgla z sekstetem elektronów. Obniżenie energii jest ponadto wynikiem rozprzestrzenienia się ładunku dodatniego na większy obszar tzn. poza pierścień



(2.19)

W przypadku kompleksu *meta* nie jest możliwe powstanie dodatkowej struktury i dlatego ten kierunek ataku elektrofilowego jest najmniej atrakcyjny.

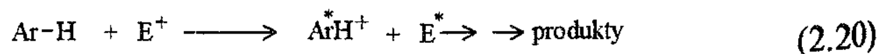
Mezomeryczne przeniesienie ładunku dodatniego z pierścienia na grupę posiadającą wolną parę elektronów na atomie związanym z pierścieniem sprawia, że wszystkie te grupy kierują atak elektrofilowy w pozycje *orto* i *para*. Jednoczesna aktywacja pierścienia na substytucję elektrofilową ma miejsce wtedy, gdy efekt rezonansowy jest silniejszy od właściwego dla tych grup ujemnego efektu indukcyjnego. Tłumaczy to pozornie anormalne zachowanie się podstawników halogenowych (fluorowców) dezaktywujących pierścień, lecz kierujących w położenia *orto* i *para*. Atom halogenu przyciąga elektrony i dezaktywuje pierścień wskutek efektu indukcyjnego, a oddaje w wyniku efektu rezonansowego. W tym przypadku wielkości obydwu efektów są porównywalne i dlatego obserwuje się jednocześnie skutki ich działania. Mezomeryczne przeniesienie ładunku dodatniego na atom halogenu w położeniu *orto* lub *para* wystarcza do stabilizacji odpowiednich karboka-

tionów, nie może jednak przeciwdziałać efektowi polarnego ściągania elektronów i dezaktywacji pierścienia [1÷3].

Ogólnie można stwierdzić, że zarówno reaktywność, jak i orientacja w reakcji nitrowania arenów określona jest przez szybkość tworzenia się przejściowych karbokationów. Wzrost szybkości ich powstawania jest porównywalny ze wzrostem ich trwałości, przy czym trwałość karbokationów jest determinowana przez elektronodonorowe lub elektronoakceptorowe właściwości podstawników. Podstawnik może przekazywać elektrony do pierścienia lub wyciągać je z niego na skutek efektu indukcyjnego, rezonansowego lub obu efektów jednocześnie. Efekty te są przeciwstawne tylko w przypadku grup —NH_2 i —OH (i ich pochodnych), a także atomów halogenów (—X). Dla tych pierwszych efekt rezonansowy jest dominujący, natomiast dla halogenów obydwa efekty są porównywalne.

2.2. Utleniająco-redukujące stadium w reakcji nitrowania

Dotychczas reakcja nitrowania arenów (ArH) była traktowana jako reakcja substytucji elektrofilowej zachodząca wg czystego mechanizmu heterolitycznego. Podejście takie stosowano zresztą nie tylko w celu wyjaśnienia mechanizmu nitrowania, ale dotyczyło ono ogółu reakcji związków aromatycznych z elektrofilami. Obecnie wiadomo, że reakcje te mogą rozpoczynać się przeniesieniem elektronu od substratu (ArH) do czynnika elektrofilowego (E^+) z utworzeniem rodnika kationowego związku aromatycznego ArH^{+*}



$$Ar\text{-}H + E^+ \longrightarrow \overset{*}{Ar}H^+ + E^* \rightarrow \rightarrow \text{produkty} \qquad (2.20)$$

Mamy tu do czynienia z najprostszą postacią utlenienia arenu, a mianowicie z utlenieniem jednoelektronowym. Stadium redox reakcji tego typu jest często maskowane szybkimi przemianami powstałego rodnika kationowego i produktu redukcji czynnika elektrofilowgo (E^*) w produkty ostateczne. W tej sytuacji badanie mechanizmu reakcji napotyka znaczne trudności eksperymentalne i skłania do przyjęcia nierodnikowego charakteru całego procesu.

Problem transferu elektronu jako możliwego elementarnego aktu reakcji pojawia się zatem również w trakcie badania procesu nitrowania arenów.

Pytanie to jest zasadne ponieważ często zdarza się, że energie najwyższych obsadzonych orbitali molekularnych arenów są bliskie lub wręcz wyższe od energii nieobsadzonych orbitali molekularnych elektrofili biorących udział w reakcji nitrowania. Umożliwia to egzergiczne jednoelektronowe przeniesienie w kierunku ArH ⟶ elektrofil. Badania eksperymentalne tego problemu rozpoczęto w latach czterdziestych i pięćdziesiątych, ale bezpośrednie dowody jednoelektronowego przeniesienia w reakcji nitrowania otrzymano dopiero na początku lat siedemdziesiątych dzięki osiągnięciom w zakresie chemii rodników kationowych arenów [7].

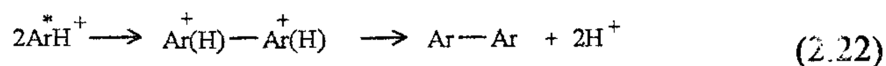
2.2.1. Tworzenie rodników kationowych arenów i ich przemiana w nitrozwiązki

Utlenianie arenów w wyniku działania czynników nitrujących ma wiele postaci i jest od dawna znane [3]. Możliwość występowania najprostszej postaci utlenienia, podczas którego oddawany jest jeden elektron Π i aren przechodzi w reaktywny rodnik kationowy, została potwierdzona eksperymentalnie dla arenów o silnie zaznaczonych właściwościach redukujących (np. dla fenoli, amin aromatycznych i niektórych związków heterocyklicznych) [7]



(2.21)

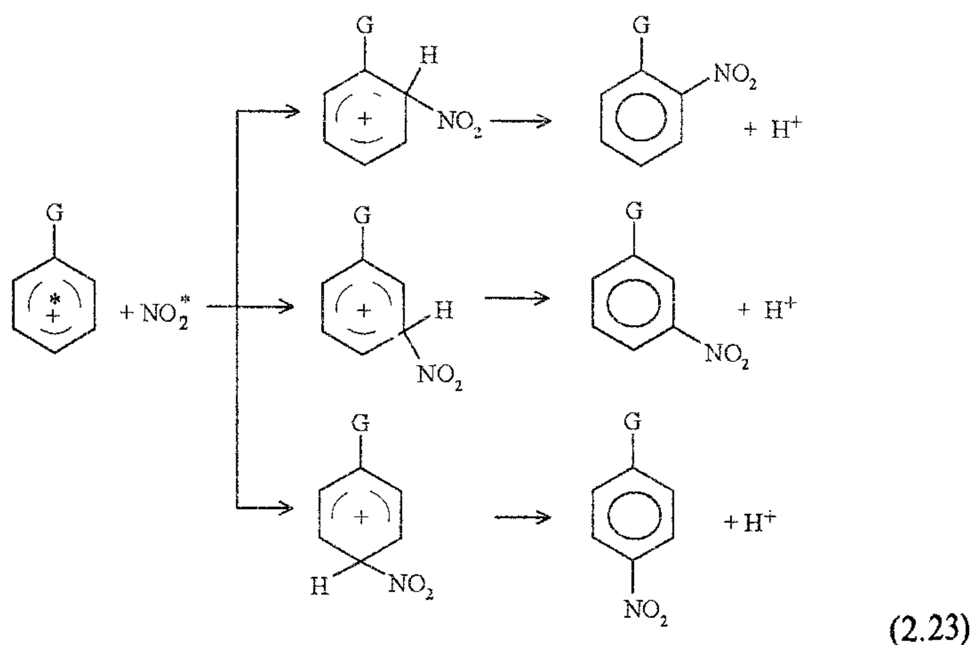
Tworzenie się rodników kationowych wykrywano najczęściej metodami spektrofotometrycznymi. W przypadku aktywowanych arenów (N,N-dimetyloanilina, fenotiazyna) rodniki kationowe zostały wydzielone preparatywnie w postaci soli nadchloranowych. Sposoby te są wygodne i dają dobre wyniki dla stabilnych rodników kationowych, ale zupełnie zawodzą w przypadku ekstremalnie niestabilnych rodników kationowych nieaktywowanych arenów. Wówczas, pośrednim dowodem zachodzenia jednoelektronowego utlenienia jest obecność w produktach reakcji dihydrodimerów będących produktami dimeryzacji rodników kationowych



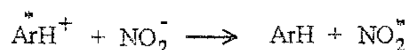
(2.22)

Dihydrodimery tworzą się jako produkty uboczne lub jako produkty podstawowe w czasie nitrowania alkilobenzenów, difenylu, furanu, amin szeregu naftalenowego [7, 8].

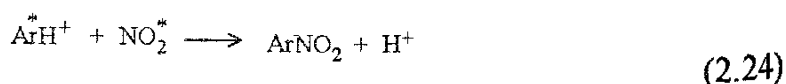
Przekształcenie rodników kationowych w pochodne nitrowe zachodzi w wyniku działania na nie dwutlenku azotu $^{\bullet}NO_2$, posiadającego nieparzystą liczbę elektronów i będącego dzięki temu wolnym rodnikiem (schemat 2.23) lub w wyniku działania jonu azotynowego NO_2^-, który najpierw jest utleniany do dwutlenku azotu za pomocą rodnika kationowego arenu (reakcje 2.24). Obydwa reagenty (tzn. $^{\bullet}NO_2$ i NO_2^-) tworzą się w środowisku reakcji w wyniku ubocznych procesów utleniająco-redukujących



(2.23)



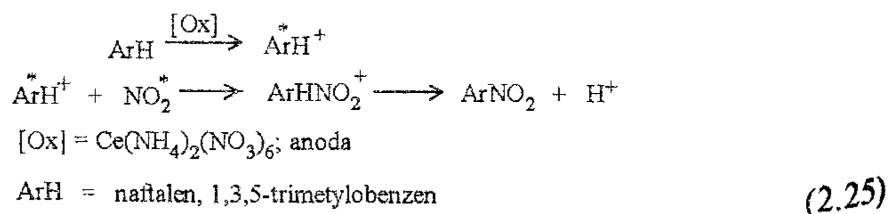
$$Ar\overset{\bullet}{H}^+ + NO_2^- \longrightarrow ArH + NO_2^{\bullet}$$



$$Ar\overset{\bullet}{H}^+ + NO_2^{\bullet} \longrightarrow ArNO_2 + H^+$$

(2.24)

Dowody takiego mechanizmu reakcji uzyskano poddając związki aromatyczne jednoelektronowemu utlenieniu chemicznemu lub elektrochemicznemu w obecności $NO_2^{\bullet}$. W tych warunkach obserwowano nitrowanie naftalenu i 1,3,5-trimetylobenzenu [7]



$$ArH \xrightarrow{[Ox]} Ar\overset{\bullet}{H}^+$$

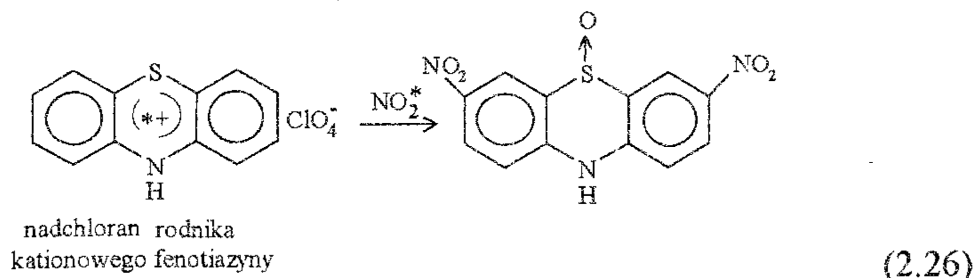
$$Ar\overset{\bullet}{H}^+ + NO_2^{\bullet} \longrightarrow ArH\overset{+}{N}O_2 \longrightarrow ArNO_2 + H^+$$

$[Ox] = Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$; anoda

ArH = naftalen, 1,3,5-trimetylobenzen

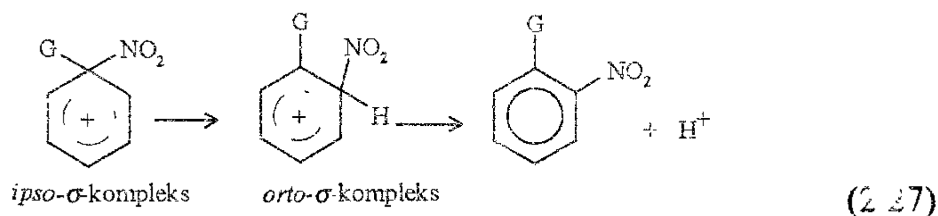
(2.25)

Jednoznacznym dowodem rekombinacji rodników kationowych z NO_2^* było uzyskanie pochodnych nitrowych w reakcji soli stabilnych rodników kationowych z dwutlenkiem azotu [7, 9]



(2.26)

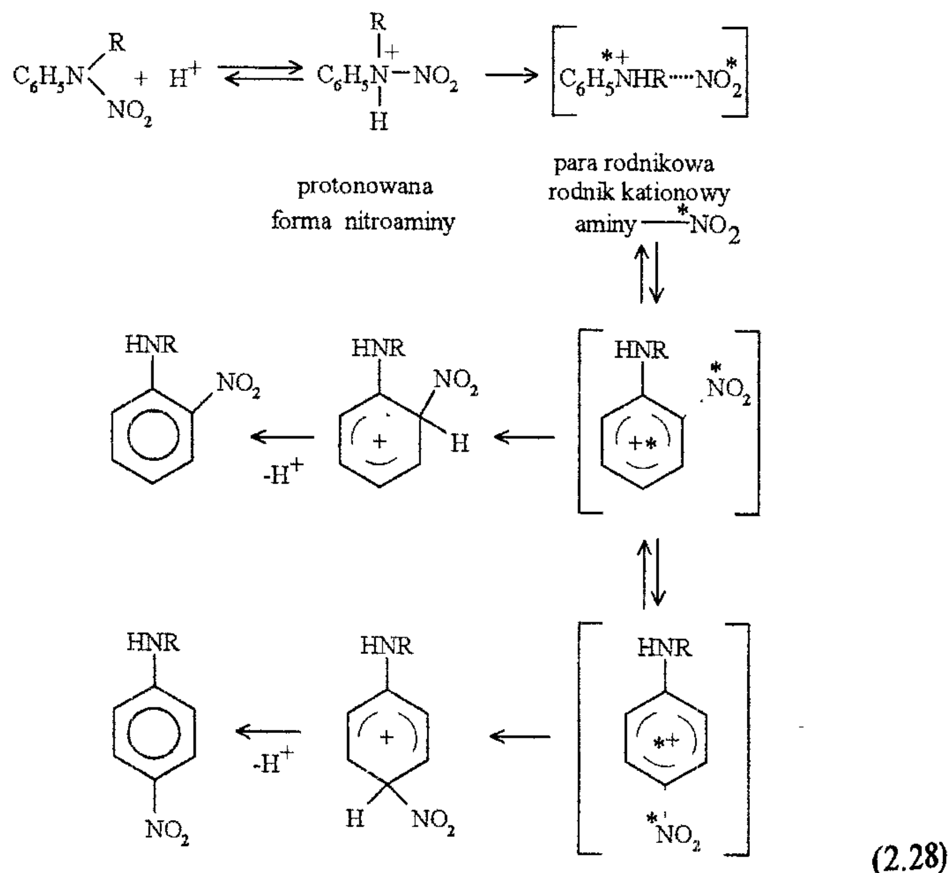
Izomeryczny skład produktów nitrowania tworzących się w tych reakcjach jest zdeterminowany rozkładem gęstości niesparowanego elektronu w wyjściowym rodniku. W większości przypadków otrzymuje się nitrozwiązki, w których położenie grupy nitrowej odpowiada lokalizacji maksymalnej gęstości niesparowanego elektronu w rodniku kationowym [7]. Odstępstwa od tej reguły, tzn. brak jednoznacznej zależności między gęstością niesparowanego elektronu i orientacją grupy nitrowej tłumaczony jest występowaniem alternatywnej ścieżki reakcji zachodzącej początkowo według mechanizmu *ipso*-nitrowania [2]. W tym przypadku następuje chwilowe przyłączenie NO_2^* do podstawionego atomu węgla pierścienia aromatycznego, czyli w pozycję *ipso*. Powstały na tej drodze *ipso*-σ-kompleks nie stabilizuje się przez odszczepienie kationu G^+. Przekształca się natomiast w następny produkt przejściowy na drodze migracji kationu nitroniowego do sąsiedniej pozycji w pierścieniu (schemat 2.27). Wówczas większa lub mniejsza część produktów tworzy się z *ipso*-σ-kompleksów, a ich izomeryczny skład nie jest odzwierciedleniem reaktywności poszczególnych pozycji rodnika kationowego. Maskujące oddziaływanie przejściowych *ipso*-σ-kompleksów na rzeczywistą reaktywność różnych pozycji arenu, wynika z uprzywilejowanego przestrzennie przesunięcia 1,2 elektrofila dającego produkt *orto* poprzez drugi produkt pośredni



(2.27)

Dla drugorzędowych amin alifatyczno-aromatycznych selektywność pozycyjna nitrowania jest zakłócona na skutek przejściowego tworzenia się

N-nitroaminy, która następnie przekształca się w związek C-nitro na drodze przegrupowania nitroaminowego. Wynikiem takiego mechanizmu reakcji jest pierwszeństwo nitrowania w położeniu *orto* względem grupy aminowej pomimo tego, że maksymalna gęstość niesparowanego elektronu jest w tym przypadku zlokalizowana w położeniu *para*. Jonowo-rodnikowy mechanizm przegrupowania nitroaminowego jest następujący [7]

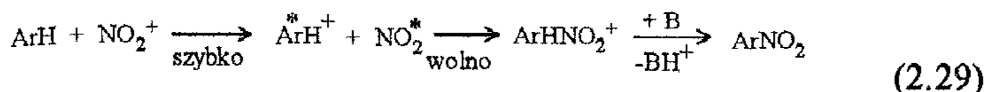


(2.28)

Omówione wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że w warunkach nitrowania związki aromatyczne mogą przechodzić w rodniki kationowe, a te z kolei w związki nitrowe.

2.2.2. Nitrowanie arenów kationem nitroniowym

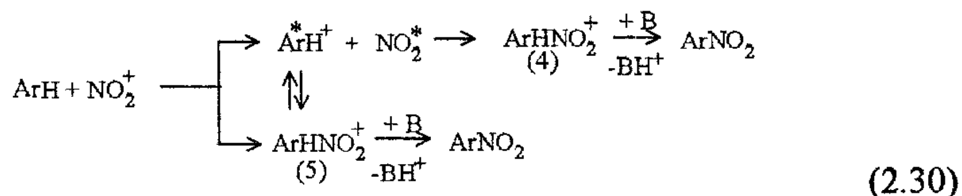
Kation nitroniowy jest silnym utleniaczem i łatwo odrywa w fazie gazowej jeden elektron od molekuły związku aromatycznego (np. benzenu i jego pochodnych) przekształcając ją w rodnik kationowy. Następna rekombinacja powstałych rodników prowadzi do kompleksu σ, który z kolei po deprotonizacji w reakcji z molekułą zasady B tworzy związek nitrowy



(2.29)

W pracy [7] wykazano, że bezpośrednie przyłączenie NO_2^+ do benzenu i jego pochodnych nitrowanych w fazie gazowej nie zachodzi, oraz że transfer elektronu ma miejsce w każdym akcie zderzenia reagujących cząstek. Stadium rekombinacji rodników jest znacznie wolniejsze i limituje szybkość tworzenia kompleksu σ. W efekcie podczas nitrowania arenów w fazie gazowej za pomocą kationu nitroniowego rodniki kationowe substratu są wstępnym produktem reakcji a kompleksy σ — wtórnym.

Mechanizm nitrowania arenów za pomocą NO_2^+ w fazie ciekłej jest dyskusyjny. Szereg danych eksperymentalnych może być w zadowalający sposób zinterpretowany na bazie klasycznego mechanizmu heterolitycznego, w którym początkowym stadium jest tworzenie kompleksu Π, zawierającego grupę nitrową zlokalizowaną na jednym z wiązań Π pierścienia (por. punkt 2.1.1). Znane są też fakty dające podstawę do wnioskowania o zachodzeniu reakcji przez etap przeniesienia elektronu [7]. Wobec tej sytuacji przyjęto mechanizm dualistyczny z przewagą heterolitycznego. Udział mechanizmu jonowo-rodnikowego zawierającego zewnątrzsferyczne przeniesienie elektronu zwiększa się wraz ze zmniejszeniem potencjału jonizacji substratu aromatycznego. Kierunek ataku NO_2^+ i $NO_2^{\cdot}$ jest różny i prowadzi do utworzenia izomerycznych kompleksów σ ((4) i (5))

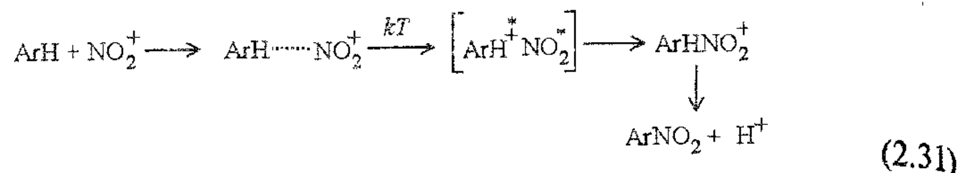


(2.30)

przekształcających się w odpowiednie pochodne nitrowe Ar—NO_2.

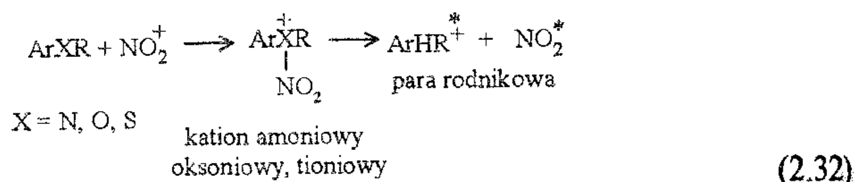
Analizując prace różnych autorów z lat 1972÷1983, Markownik wysunął inną hipotezę. Według niego zakładany w powyższym mechanizmie homolityczny rozkład kompleksu σ (5), będący dopełniającym źródłem rodników kationowych, nie może konkurować z ich deprotonizowaniem [7]. Za właściwy uważa mechanizm, w którym nitrowanie za pomocą NO_2^+ rozpoczyna się od utworzenia kompleksu Π między reagującymi molekułami, w którym następnie zachodzi całkowite przeniesienie elektronu od substratu aromatycznego do czynnika nitrującego. Transfer elektronu jest

traktowany jako wynik elektronowego wzbudzenia kompleksu kosztem energii ruchów cieplnych (kT, k — stała Boltzmana, T — temperatura), a rezultat tego przeniesienia jest utożsamiany z parą rodnikową $[ArH^{+*}\ NO_2^{*}]$



(2.31)

Dla aromatycznych amin, siarczków i eterów Markownik proponuje mechanizm rozpoczynający się atakiem NO_2^+ na heteroatom posiadający wolną parę elektronową. Homoliza tworzących się kationów amoniowych, tioniowych i oksoniowych prowadzi do wspomnianej pary rodnikowej



(2.32)

rekombinującej z utworzeniem kompleksu σ.

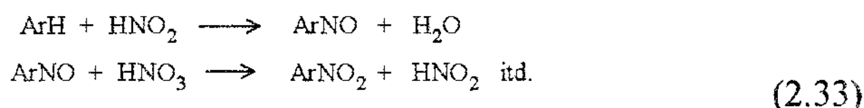
Eksperymentalne potwierdzenie możliwości jednoelektronowego utlenienia związków aromatycznych w ciekłych układach ArH — NO_2^+ jest utrudnione z powodu małej stabilności rodników kationowych i ich dużej zdolności do rekombinacji z NO_2^{*}. W przypadku najbardziej reaktywnych rodników kationowych rekombinacja par rodnikowych $[ArH^{+*}\ NO_2^{*}]$ może zachodzić w „klatce" rozpuszczalnika, bez przechodzenia rodników do całej objętości rozpuszczalnika [7].

Ostatecznie można stwierdzić, że rola przeniesienia elektronu jako elementarnego ataku reakcji nitrowania arenów kationem nitroniowym w fazie ciekłej jest mniej jasna niż w przypadku reakcji w fazie gazowej. Jednak i tutaj możliwość przejściowego tworzenia rodników kationowych nie budzi raczej wątpliwości. Tym niemniej, kwestię w jakiej mierze ich udział w takich reakcjach ma charakter ogólny, uznać należy za otwartą.

2.2.3. Nitrowanie katalityczne

Znana jest obszerna grupa reakcji nitrowania zachodzących bez udziału kationu nitroniowego i katalizowanych kwasem azotawym HNO_2. Taka

droga nitrowania jest charakterystyczna dla arenów posiadających dostatecznie małe potencjały jonizacyjne oraz aktywowanych na substytucję elektrofilową. Reakcje nitrowania katalitycznego zachodzą często w reżimie autokatalitycznym, ponieważ katalizator nitrowania tworzy się w trakcie reakcji. W czystej postaci reakcje te realizują się w środowiskach praktycznie nie zawierających kationów nitroniowych, np. podczas nitrowania za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego. Mechanizm nitrowania katalitycznego był dotychczas opisywany schematem zawierającym etap nitrozowania [3, 10]



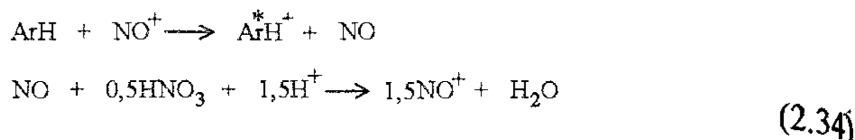
$$ArH + HNO_2 \longrightarrow ArNO + H_2O$$
$$ArNO + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2 \text{ itd.} \qquad (2.33)$$

Katalizator HNO_2 tworzy się początkowo w ubocznych reakcjach redox jako produkt redukcji HNO_3, a następnie jest odtwarzany na etapie utlenienia związku nitrozowego do pochodnej nitrowej. W ramach opisanego mechanizmu nie otrzymuje się jednak zadowalającego wyjaśnienia szeregu faktów eksperymentalnych. Dotyczy to szczególnie faktu przejściowego tworzenia kompleksów σ o budowie $ArHNO_2^+$ w niektórych reakcjach nitrowania autokatalitycznego oraz nitrowania fenolu w pozycji *orto* przy działaniu rozcieńczonego HNO_3 (nitrozowanie tego związku zachodzi praktycznie wyłącznie w pozycji *para*). Ponadto, znanych jest wiele związków aromatycznych, które nie wchodzą w reakcje nitrozowania, a mimo to łatwo ulegają autokatalitycznemu nitrowaniu za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego.

W tej sytuacji jako prawdopodobne rozpatrywane są dwa mechanizmy nitrowania katalitycznego [2,7]:

— nitrowanie katalityczne inicjowane jednoelektronowym utlenieniem arenu za pomocą kationu nitrozoniowego NO^+ ;
— nitrowanie, w którym cząsteczką aktywną jest elektrofil $N_2O_4 \cdot NO^+$.

Pierwszy mechanizm zawiera dwa sprzężone stadia; autokatalityczne jednoelektronowe utlenienie arenu za pomocą NO^+ do rodnika kationowego i następną jego rekombinację z NO_2^*. Etap wstępny posiada okres indukcji. Spowodowane jest to nieobecnością kationu nitrozoniowego w początkowym okresie oddziaływania reagentów. Łańcuch autokatalityczny może być zapisany schematem (2.34)



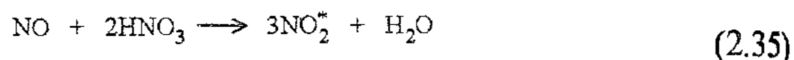
$$ArH + NO^{+} \longrightarrow ArH^{\bullet +} + NO$$

$$NO + 0{,}5HNO_3 + 1{,}5H^{+} \longrightarrow 1{,}5NO^{+} + H_2O$$

(2.34)

Zgodnie z tym schematem współczynnik powielenia jednoelektronowego utleniacza NO^{+} wynosi 1,5, a zatem utlenianie arenu zachodzi z przyśpieszeniem. Początkowe wytworzenie kationu nitrozoniowego w mieszaninie reakcyjnej i tym samym zainicjowanie łańcucha (2.34) zachodzi prawdopodobnie w rezultacie redukcji kationu nitroniowego (występującego w śladowych stężeniach) za pomocą substratu aromatycznego.

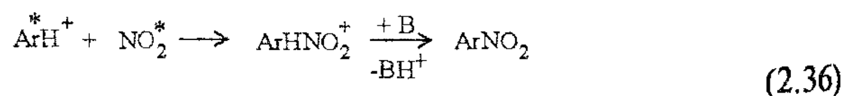
Tworzeniu związku nitrowego sprzyja nadmiar kwasu azotowego, co tłumaczone jest efektywniejszym pochłanianiem tlenku azotu w nadmiarze reagenta i jego utlenianiem do dwutlenku azotu



$$NO + 2HNO_3 \longrightarrow 3NO_2^{\bullet} + H_2O$$

(2.35)

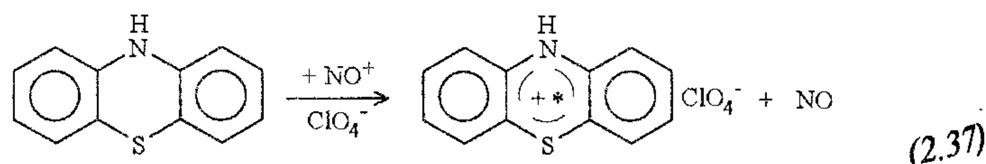
W ostatnim etapie następuje rekombinacja rodnika kationowego arenu z $NO_2^{\bullet}$ prowadząca do przejściowego kompleksu σ, który po deprotonizacji przekształca się w związek nitrowy



$$ArH^{\bullet +} + NO_2^{\bullet} \longrightarrow ArHNO_2^{+} \xrightarrow[-BH^{+}]{+B} ArNO_2$$

(2.36)

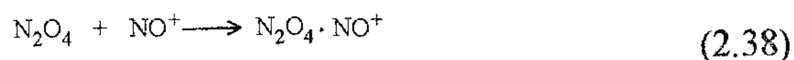
Rząd reakcji względem HNO_3 jest zmienny i maleje od 1 do 0 przy zwiększaniu stężenia HNO_3. Fakt ten tłumaczony jest zmianą etapu limitującego szybkość całego procesu. Przy dużym stężeniu etapem tym jest transfer elektronu od ArH do NO^{+} (reakcja 2.34), a przy małym — utlenienie tlenku NO kwasem azotowym (reakcja 2.35). Gdy warunki oddziaływania reagentów nie sprzyjają rekombinacji rodników kationowych z $NO_2^{\bullet}$, przekształcenia zachodzące w układzie ArH — HNO_3 kończą się na etapie jednoelektronowego utlenienia związku aromatycznego. Np. utlenienie fenotiazyny kwasem azotowym w 57% kwasie nadchlorowym, prowadzi do nadchloranu rodnika kationowego i tlenku azotu NO z wydajnością 75÷80% [7]



(2.37)

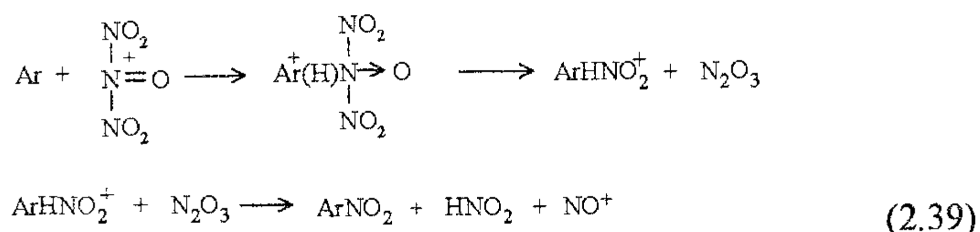
Zakończenie reakcji na tym etapie ma miejsce przy stechiometrycznym stosunku reagentów lub niedostatku kwasu azotowego. Przy zastosowaniu nadmiaru HNO_3 obserwuje się nitrowanie arenu.

Drugi, proponowany mechanizm nitrowania autokatalitycznego zakłada udział w reakcji cząsteczki $N_2O_4 \cdot NO^+$, tworzącej się z czterotlenku azotu i kationu nitrozoniowego



$$N_2O_4 + NO^+ \longrightarrow N_2O_4 \cdot NO^+ \quad (2.38)$$

Atak powstałego elektrofila na cząsteczkę arenu prowadzi do utworzenia przejściowego kompleksu σ stabilizującego się przez odszczepienie kolejno N_2O_3 i protonu H^+



$$ArHNO_2^+ + N_2O_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2 + NO^+ \quad (2.39)$$

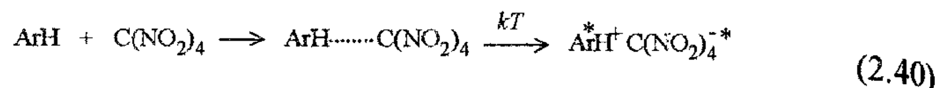
Utlenienie powstałego w ostatniej reakcji kwasu azotawego kwasem azotowym prowadzi do regeneracji N_2O_4 (a zatem i katalizatora $N_2O_4 \cdot NO^+$) [2,7].

Reasumując można stwierdzić, że dla procesów nitrowania katalitycznego szeregu węglowodorów aromatycznych trzeba wykluczyć mechanizm zawierający etap nitrozowania, ponieważ związki te bądź praktycznie nie nitrozują się, bądź też reagują z czynnikami nitrozującymi bardzo powoli. Szereg faktów eksperymentalnych wskazuje, że autokatalityczne jednoelektronowe utlenienie arenu jest początkowym stadium katalitycznego nitrowania aktywowanych związków aromatycznych. Dotychczas brak jest jednoznacznych dowodów (np. w postaci wykrycia cząstki $N_2O_4 \cdot NO^+$) potwierdzających mechanizm, w którym cząstką atakującą układ aromatyczny jest jon $N_2O_4 \cdot NO^+$.

2.2.4. Nitrowanie arenów tetranitrometanem

Tetranitrometan jest łagodnym czynnikiem nitrującym i utleniaczem średniej mocy. Charakteryzuje się dużym powinowactwem elektronowym — 1,7 eV. Determinuje to jego skłonność do tworzenia kompleksów z donorami elektronów i sprawia, że oddziaływanie arenów z tetranitrometanem

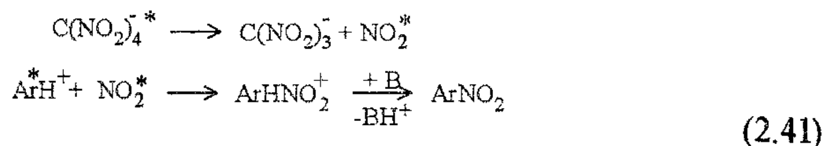
rozpoczyna się od transferu elektronu od substratu do reagenta wewnątrz kompleksu Π (przeniesienie wewnątrzsferyczne) [11, 21]



(2.40)

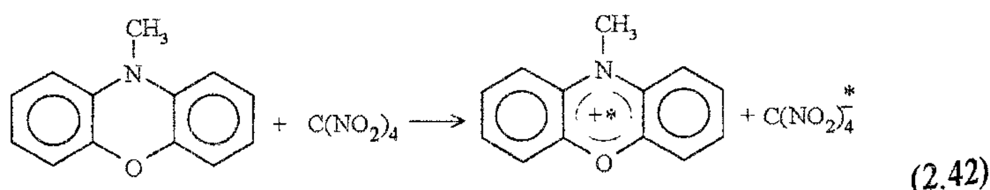
Wewnątrzsferyczne przeniesienie elektronu jest wynikiem elektronowego wzbudzenia kompleksu Π kosztem energii ruchów cieplnych (*kT*, *k* — stała Boltzmana, *T* — temperatura). Stan jego elektrowzbudzenia odpowiada parze rodnikowej $ArH^{+*}\,C(NO_2)_2^{-*}$.

Rozpad tworzącego się rodnika anionowego tetranitrometanu daje NO_2^*, który rekombinuje następnie z rodnikiem kationowym arenu ArH^{+*}



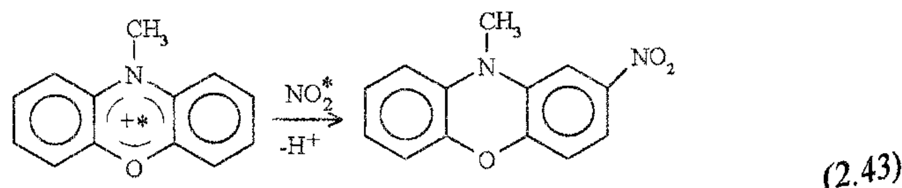
(2.41)

Etapem limitującym szybkość całego procesu może być zarówno przeniesienie elektronu jak i rekombinacja rodników ArH^{+*} i NO_2^*. Ten ostatni wariant realizuje się dla rodników kationowych o małej reaktywności. Przykładem procesu, w którym reakcja (2.40) nie jest etapem limitującym, jest nitrowanie N-metylofenooksazyny w 97% kwasie octowym. Substrat ten szybko i z wysoką wydajnością jest utleniany przez tetranitrometan do rodnika kationowego



(2.42)

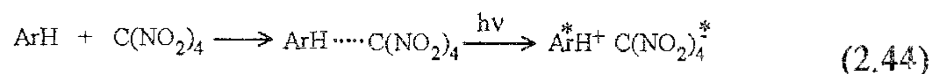
który następnie wolno przechodzi w 3-nitro-N-metylofenooksazynę



(2.43)

Reakcja ta ma duże znaczenie poznawcze, ponieważ w oparciu o nią otrzymano bezpośredni dowód przejściowego tworzenia się rodnika kationowego w trakcie nitrowania arenów tetranitrometanem [7, 21].

W normalnych warunkach tetranitrometan nie reaguje z trudno utleniającymi się arenami takimi jak benzen czy naftalen lub też reaguje z nimi bardzo powoli. Związki te tworzą z tetranitrometanem kompleksy z przeniesieniem ładunku, w których transfer elektronu może być wymuszony po naświetleniu ich promieniowaniem o długości fali (v) odpowiadającej pasmu przeniesienia elektronu

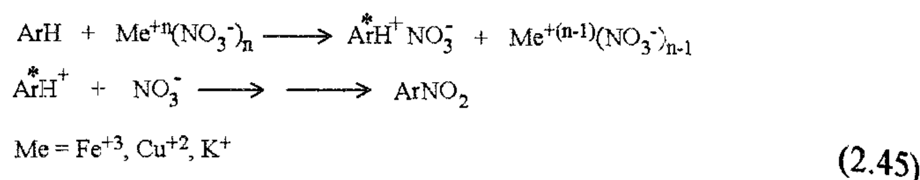


$$ArH + C(NO_2)_4 \longrightarrow ArH \cdots C(NO_2)_4 \xrightarrow{h\nu} \overset{*}{Ar}H^{+} C(NO_2)_4^{*} \qquad (2.44)$$

Efekt fotochemiczny, objawiający się przyśpieszeniem nitrowania arenów o niewielkiej reaktywności za pomocą tetranitrometanu, został rzeczywiście zaobserwowany. Na przykład nitrowanie w tych warunkach antracenu prowadzi do otrzymania z dużą wydajnością 9-nitroantracenu [7, 21].

2.2.5. Nitrowanie arenów azotanami metali

Spośród wszystkich azotanów metali najsilniejszymi czynnikami nitrującymi są sole z wyraźnie zaznaczonymi właściwościami utleniającymi np.: azotan tytanu (IV), cyrkonu (IV), żelaza (III), miedzi (II) i azotan cerowo-amonowy. Obowiązujący dotychczas trywialny mechanizm nitrowania, zawierający etap hydrolizy soli, został odrzucony po stwierdzeniu, że w pewnych warunkach bezwodne azotany metali przewyższają pod względem właściwości nitrujących kwas azotowy [7]. Zgodnie z nowszymi poglądami w czasie nitrowania arenów azotanem amonowo-cerowym cząstką aktywną jest kation nitroniowy NO_2^+. Równocześnie z nitrowaniem za pomocą NO_2^+ następuje utlenianie arenów do rodników kationowych poprzez kation ceru Ce^{+4}. Rozszerzenie postulowanego na tym przykładzie mechanizmu jonowo-rodnikowego, na wszystkie przypadki nitrowania arenów azotanami metali jest mało prawdopodobne, ponieważ uzyskano dowody, że istnieje możliwość tworzenia się związków nitrowych podczas oddziaływania rodników kationowych arenów z anionami azotanowymi



(2.45)

gdzie ArH = benzen, N-metylofenooksazyna, dibenzo-para-dioksan.
Pomimo że mechanizm przemiany rodnika kationowego w pochodną nitrową, pod wpływem anionu NO_3^- nie jest wyjaśniony, to sam fakt występowania takich reakcji jest niezaprzeczalny [7].

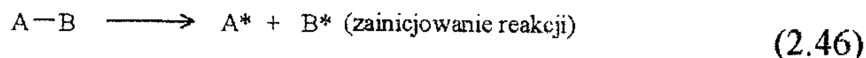
Według innego mechanizmu zachodzi nitrowanie związków aromatycznych azotanem palladu $Pd(NO_3)_2$. Wskazuje na to nieoczekiwanie duży udział izomeru *meta* w produktach nitrowania toluenu i chlorobenzenu. Parcjalne współczynniki szybkości ataku $Pd(NO_3)_2$ na toluen wynoszą 0,3 (*orto*), 1,3 (*meta*) oraz 3,0 (*para*) i są bliskie współczynnikom palladowania tego związku, a nie jego nitrowania (śladowe ilości izomeru *meta*). Logiczne jest zatem założenie, że nitrowanie substratów aromatycznych azotanem palladu zawiera etap przejściowego tworzenia związków palladoorganicznych [7].

Opisane w punkcie 2.2 wyniki badań wskazują, że traktowanie nitrowania jako procesu czysto heterolitycznego zachodzącego według mechanizmu substytucji elektrofilowej, nie może pretendować do uznania go za uniwersalny. W wielu przypadkach ważną rolę w reakcji nitrowania odgrywają cząstki rodnikowe, takie jak rodniki kationowe i dwutlenek azotu. ***Fakty te nie przeczą jednak klasycznemu mechanizmowi w części dotyczącej kompleksów σ, jako bezpośrednich prekursorów związków nitrowych.***

2.3. Nitrowanie węglowodorów alifatycznych (alkanów)

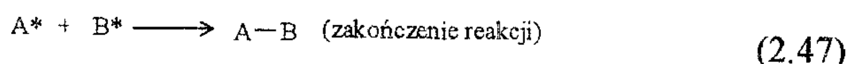
W odróżnieniu od nitrowania węglowodorów aromatycznych reakcja kwasu azotowego z alkanami ma charakter ***procesu rodnikowego.*** Jedną z najważniejszych różnic między reakcjami rodnikowymi a jonowymi jest to, że rodniki istnieją z reguły tylko w bardzo małych stężeniach. Aniony i kationy mogą koegzystować w dużych stężeniach dzięki stabilizacji solwatacyjnej. Rodniki są solwatowane w dużo mniejszym stopniu i dlatego dążą do rekombinacji z utworzeniem wiązania kowalencyjnego. W konsekwencji większość reakcji rodnikowych posiada etap indukcji oraz wymaga inicjacji,

czyli wstępnego wytworzenia rodników. Inicjacja zachodzi najczęściej przez termiczną lub fotochemiczną homolizę słabego wiązania. Najpopularniejszymi źródłami wolnych rodników są nadtlenki (np. nadtlenek wodoru, nadtlenki alkilowe, acylowe) lub chlorowce, których cząsteczki rozpadają się pod wpływem światła [3]



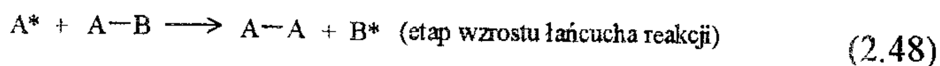
$$A—B \longrightarrow A^* + B^* \text{ (zainicjowanie reakcji)} \qquad (2.46)$$

Drugi etap polega na zaniku wolnych rodników. Zachodzi on w reakcji odwrotnej do etapu pierwszego, tzn. przez rekombinację dwóch jednakowych lub różnych rodników z utworzeniem wiązania kowalencyjnego



$$A^* + B^* \longrightarrow A—B \text{ (zakończenie reakcji)} \qquad (2.47)$$

Zakończenie reakcji nie następuje bezpośrednio po jej zainicjowaniu. Dzieje się tak, ponieważ większość rodników jest bardzo reaktywna i dlatego mogą one reagować z pierwszym dostępnym reagentem, z którym wejdą w kontakt. W zwykłej sytuacji, gdy stężenie wolnych rodników jest małe, bardziej prawdopodobne jest, że napotkana zostanie cząsteczka, a nie inny wolny rodnik. W reakcji wolnego rodnika (nieparzysta liczba elektronów) i cząsteczki (parzysta liczba elektronów) musi powstać produkt zawierający nieparzystą liczbę elektronów czyli nowy rodnik

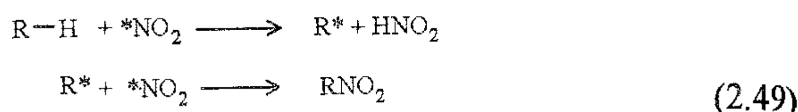


$$A^* + A—B \longrightarrow A—A + B^* \text{ (etap wzrostu łańcucha reakcji)} \qquad (2.48)$$

Powstały wolny rodnik może reagować z następną cząsteczką wytwarzając kolejny rodnik itd., aż do chwili, gdy dwa rodniki spotkają się ze sobą i zakończą proces. Taka reakcja nosi nazwę reakcji łańcuchowej. Pomiędzy zainicjowaniem, a zakończeniem reakcji może zachodzić setki lub tysiące etapów wzrostu. Gdy wolne rodniki są bardzo reaktywne (np. rodniki alkilowe), to reakcje mogą przebiegać z wieloma cząsteczkami i wtedy łańcuchy są długie. W każdej reakcji zachodzi zwykle wiele różnych etapów wzrostu i różnych zakończeń. Dlatego powstaje w nich wiele różnorodnych produktów.

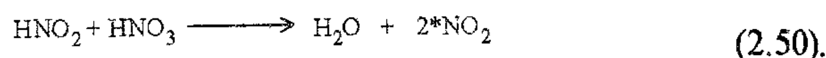
Węglowodory alifatyczne łatwo ulegają nitrowaniu w fazie ciekłej lub gazowej przy działaniu na nie kwasem azotowym w podwyższonej temperaturze. Mechanizm tej reakcji był przedmiotem wielu badań, jednak dotychczas uzgodniono tylko pogląd, że ma ona charakter wolnorodnikowej reakcji łańcuchowej, której szybkość limitowana jest etapem zainicjowania łańcucha. W związku z tym zachodzi przez cały szereg

stadiów, komplikowanych dodatkowo utlenianiem węglowodorów. Opracowano kilkanaście schematów przebiegu reakcji, które są zgodne z danymi kinetycznymi. Jeden z tych schematów (uwzględniających tylko zasadnicze etapy) zakłada, że czynnikiem nitrującym jest w tych warunkach cząsteczka dwutlenku azotu posiadająca niesparowany elektron i będąca wolnym rodnikiem. Oddziaływanie $^*NO_2$ z alkanem prowadzi do wytworzenia rodnika alkilowego, który może bardzo szybko rekombinować z następną cząsteczką dwutlenku azotu z utworzeniem pochodnej nitrowej [10, 12, 13]



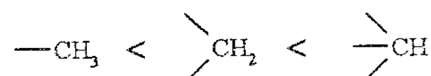
(2.49)

Jednocześnie zachodzi regeneracja dwutlenku azotu



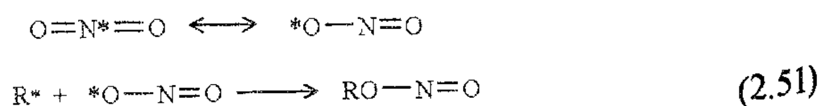
(2.50).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że łatwość podstawienia wodoru grupą nitrową rośnie w szeregu



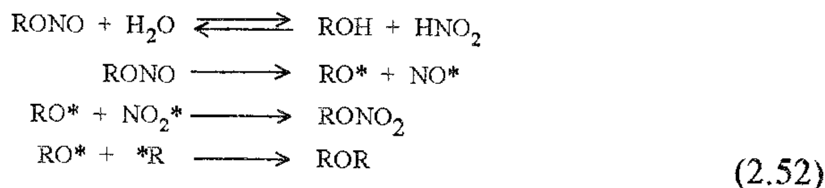
Potwierdza to wolnorodnikowy mechanizm nitrowania alkanów, bowiem w tym samym kierunku rośnie stabilność rodników alkilowych (dzięki delokalizacji niesparowanego elektronu) [3].

Reakcji nitrowania towarzyszy reakcja uboczna prowadząca do wytworzenia azotynu alkanu na skutek przeniesienia aktywnego centrum w $^*NO_2$ z atomu azotu na atom tlenu



(2.51)

Powstały ester kwasu azotawego jest mało stabilny i wchodzi w szereg reakcji prowadzących do złożonych produktów

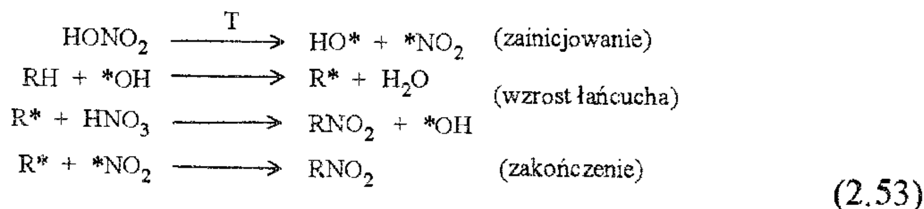


$$RONO + H_2O \rightleftarrows ROH + HNO_2$$
$$RONO \longrightarrow RO* + NO*$$
$$RO* + NO_2* \longrightarrow RONO_2$$
$$RO* + *R \longrightarrow ROR \quad (2.52)$$

Ostatecznie działanie kwasu azotowego na alkany prowadzi jednocześnie do tworzenia znacznych ilości produktów utlenienia (złożone etery, alkeny, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, alkohole). Ich wydajność nierzadko jest wyższa niż wydajność pochodnej nitrowej. Sytuacja taka ma miejsce zwłaszcza wtedy, gdy proces prowadzony jest w wysokiej temperaturze, ponieważ współczynnik temperaturowy szybkości reakcji utlenienia jest większy niż reakcji nitrowania [12].

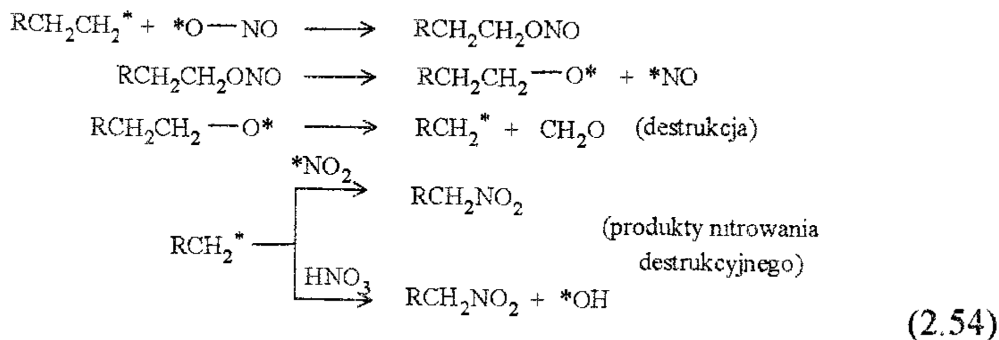
Prowadzenie procesu nitrowania w fazie gazowej (temperatura procesu 350÷500°C) sprzyja intensywnemu rozkładowi kwasu azotowego, a także destrukcji alkanów. W tym przypadku, obok pochodnej nitrowej wyjściowego alkanu tworzą się również pochodne nitrowe wszystkich produktów jego destrukcji. Jeden z możliwych schematów przebiegu reakcji nitrowania alkanów w fazie gazowej jest następujący [13]

a) nitrowanie



$$HONO_2 \xrightarrow{T} HO* + *NO_2 \quad \text{(zainicjowanie)}$$
$$RH + *OH \longrightarrow R* + H_2O$$
$$R* + HNO_3 \longrightarrow RNO_2 + *OH \quad \text{(wzrost łańcucha)}$$
$$R* + *NO_2 \longrightarrow RNO_2 \quad \text{(zakończenie)} \quad (2.53)$$

b) nitrowanie destrukcyjne



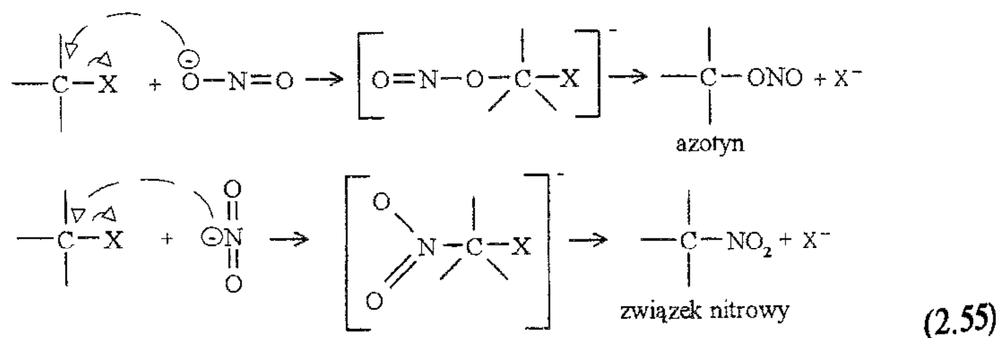
$$RCH_2CH_2^* + *O—NO \longrightarrow RCH_2CH_2ONO$$
$$RCH_2CH_2ONO \longrightarrow RCH_2CH_2—O* + *NO$$
$$RCH_2CH_2—O* \longrightarrow RCH_2^* + CH_2O \quad \text{(destrukcja)}$$
$$RCH_2^* \xrightarrow{*NO_2} RCH_2NO_2$$
$$RCH_2^* \xrightarrow{HNO_3} RCH_2NO_2 + *OH \quad \text{(produkty nitrowania destrukcyjnego)} \quad (2.54)$$

W ten sposób przy nitrowaniu wyższych alkanów w fazie gazowej uzyskuje się pochodne nitrowe produktów jego destrukcji. Skład produktów nitrowania zależy od stosunku reagentów, czasu trwania reakcji i temperatury procesu. Wyizolowanie z mieszaniny poreakcyjnej poszczegól-

nych nitroalkanów przeprowadza się na drodze rektyfikacji pod obniżonym ciśnieniem [12].

Reasumując, można stwierdzić, że reakcja bezpośredniego nitrowania alkanów zachodzi według mechanizmu substytucji rodnikowej. Etapem decydującym o szybkości reakcji jest etap zainicjowania łańcucha. W związku z tym reakcja ta jest inicjowana i przyśpieszana przez typowe źródła wolnych rodników. Przebieg reakcji w fazie ciekłej i gazowej jest bardzo podobny. Podwyższenie temperatury procesu prowadzi do pojawienia się pochodnych nitrowych niższych alkanów będących produktami destrukcji (krakingu) wyjściowego alkanu. Bezpośrednie nitrowanie alkanów prowadzi tylko do związków mononitrowych. Polinitrowe pochodne szeregu alifatycznego otrzymuje się metodami pośrednimi, wychodząc zwykle ze związków mononitrowych.

Wygodnym, laboratoryjnym sposobem otrzymywania pierwszo- i drugorzędowych mononitroalkanów oraz polinitroalkanów z izolowanymi grupami nitrowymi jest reakcja odpowiednich halogenopochodnych alkilowych z azotynem srebra lub azotynem sodu (reakcja Meyera) [19]. Reakcja ta zachodzi według mechanizmu substytucji nukleofilowej z przejściowym utworzeniem anionu karboniowego

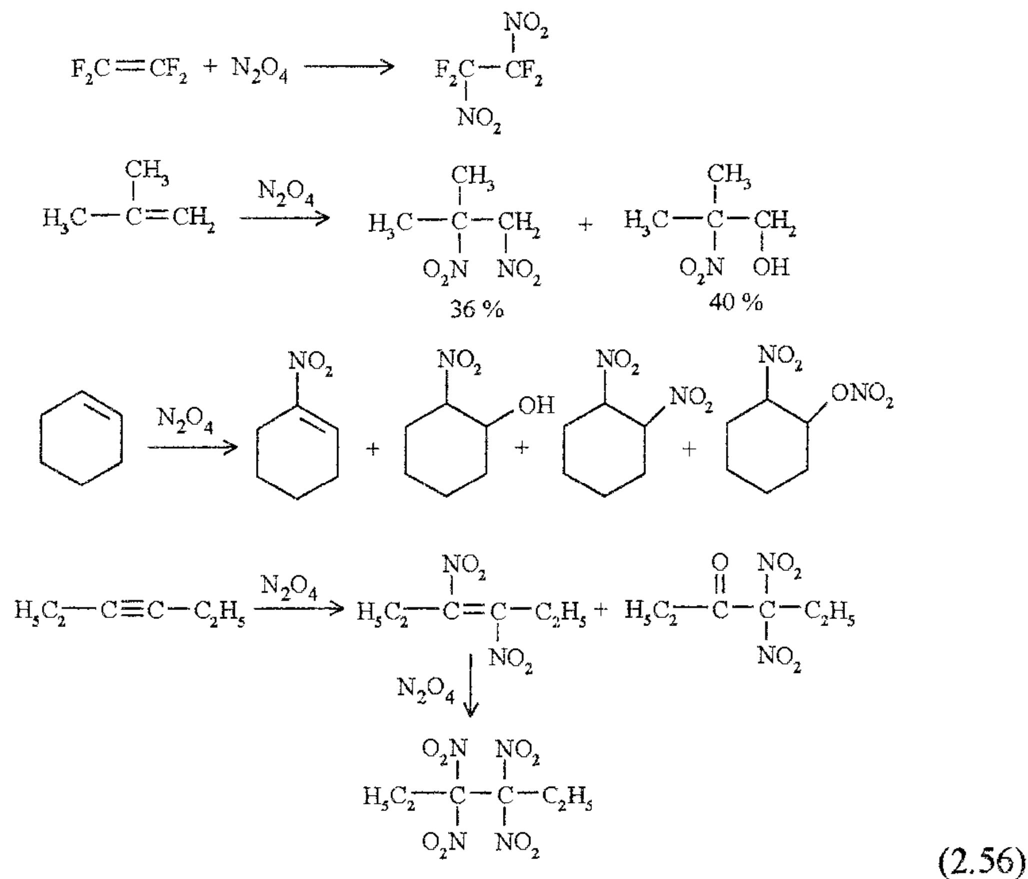


(2.55)

Produktami ubocznymi są azotyny alkilowe, powstające w zmiennych ilościach, zależnie od budowy substratów i warunków reakcji. Możliwość dwukierunkowego przebiegu reakcji wyjaśnia budowa elektronowa anionu azotynowego, w którym charakter nukleofilowy posiadają zarówno atomy tlenu jak i atom azotu. Reakcję halogenopochodnych alkilowych z $AgNO_2$ przeprowadza się najczęściej w środowisku bezwodnego eteru dietylowego, natomiast w przypadku wykorzystywania $NaNO_2$ optymalnym rozpuszczalnikiem jest dimetyloformamid. Wydajność pierwszorzędowych nitroalkanów przy zastosowaniu azotynu srebra jako reagenta dochodzi do 80% wydajności teoretycznej. W przypadku synte-

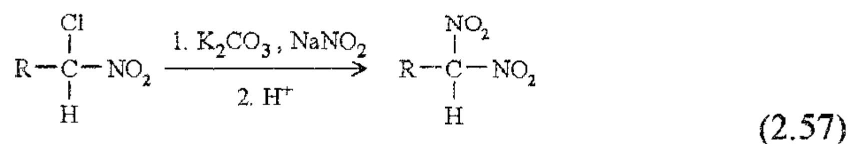
zy drugorzędowych nitroalkanów korzystniejsze jest stosowanie azotynu sodu [19, 20].

Alifatyczne polinitrozwiązki można otrzymać poprzez addycję tlenków azotu do olefin [19]. Reakcje te mają jednak ograniczone znaczenie preparatywne, ponieważ prowadzą w większości przypadków do złożonych mieszanin, zawierających poza pochodnymi nitrowymi także produkty utlenienia olefin



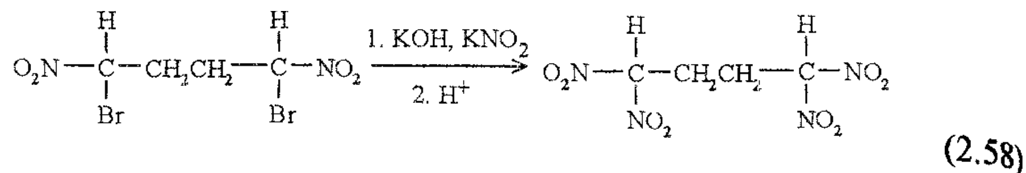
(2.56)

Dogodną metodą syntezy *gem*-dinitroalkanów jest reakcja 1-nitro-1-halogenoalkanów z azotynem sodu w środowisku zasadowym (reakcja Ter Meera)



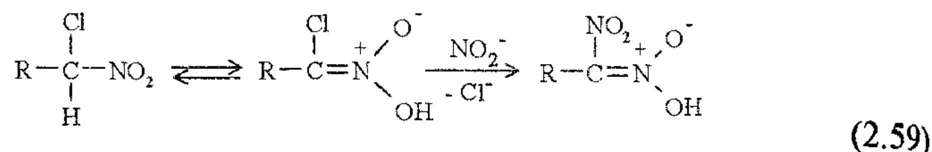
(2.57)

Reakcja ta może być także wykorzystana do otrzymywania tetranitroalkanów



(2.58)

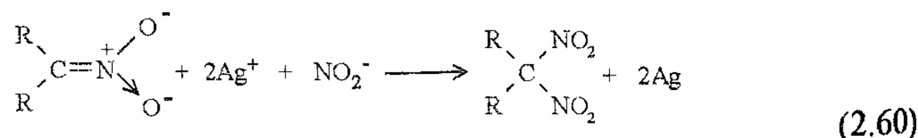
Reakcja Ter Meera zachodzi przez stadium izomeryzacji chloronitroalkanu do jego formy *aci*, (por. w punktach 3.1 i 3.2), po którym następuje nukleofilowe podstawienie chloru jonem azotynowym [19]



(2.59)

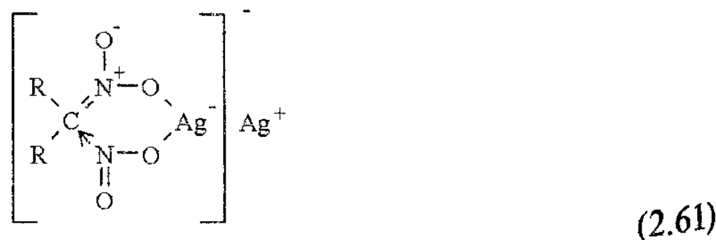
Mechanizm ten tłumaczy nieaktywność drugorzędowych nitrochlorowcoalkanów w reakcji Ter Meera (brak wodoru w pozycji α względem grupy NO_2).

W przypadkach, kiedy zawodzi reakcja (2.57), *gem*-dinitroalkany mogą być otrzymane na drodze nitrowania utleniającego zachodzącego w wyniku oddziaływania azotynem srebra na sole mononitroalkanów w środowisku obojętnym lub alkalicznym (reakcja Kaplana-Shechtera) [19]



(2.60)

Reakcja nitrowania utleniającego zachodzi przez stadium soli kompleksowej



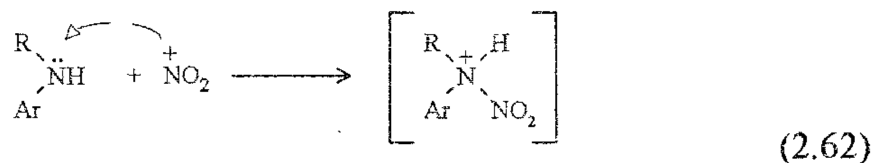
(2.61)

której budowa przestrzenna sprzyja powstawaniu związku dinitrowego. Reakcja Kaplana-Shechtera jest ogólną metodą syntezy związków *gem*-dinitrowych. Jej wydajność osiąga 60÷95% wydajności teoretycznej [19].

2.4. Nitrowanie amin aromatycznych i alifatycznych

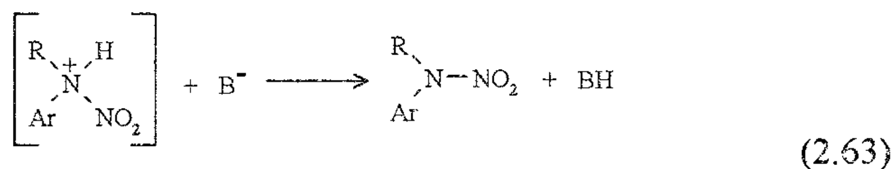
Nitrowe pochodne amin aromatycznych otrzymuje się na drodze nitrowania odpowiednich amin. Przy bezpośrednim nitrowaniu produktem reakcji jest mieszanina związków N-nitro i C-nitro, ponieważ warunki ich tworzenia są bardzo podobne [12, 14, 15].

Czynnikiem nitrującym w procesie bezpośredniego N-nitrowania amin aromatycznych za pomocą stężonego kwasu azotowego lub klasycznej mieszaniny nitrującej (HNO_3/H_2SO_4) jest kation nitroniowy. Podobnie jak przy nitrowaniu arenów w pierścieniu aromatycznym, również w tym przypadku reakcja zachodzi według mechanizmu substytucji elektrofilowej, zawierającego dwa zasadnicze etapy. Najpierw na skutek elektrofilowego ataku kationu nitroniowego na wolną parę elektronową azotu grupy aminowej, następuje jego przyłączenie i utworzenie przejściowego kationu amoniowego (ładunek dodatni zlokalizowany na azocie grupy aminowej)



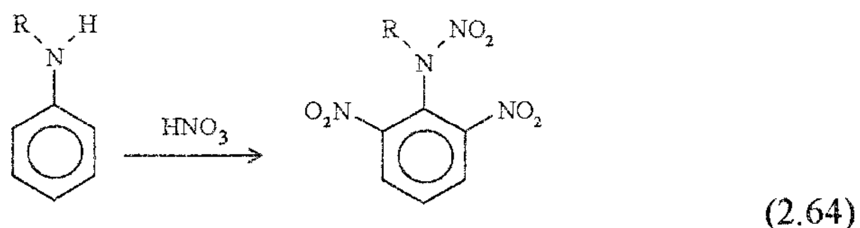
(2.62)

Następnie, produkt przyłączenia stabilizuje się w reakcji deprotonowania zachodzącej z udziałem obecnej w środowisku reakcji cząsteczki zasady B^-



(2.63)

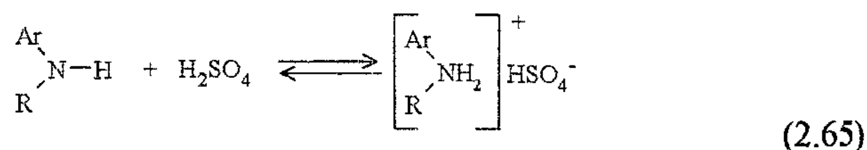
Równolegle z N-nitrowaniem zachodzi intensywne nitrowanie pierścienia aromatycznego



(2.64)

ponieważ grupa aminowa jako jeden z najsilniejszych podstawników elektrodonorowych, aktywuje pierścień na substytucję elektrofilową (por. punkt 2.1.3). Wprowadzenie grupy nitrowej do pierścienia aromatycznego następuje zarówno wskutek bezpośredniego C-nitrowania, jak i w rezultacie przegrupowania nitroaminowego, którego mechanizm opisano w punkcie 2.2.1 (reakcja 2.28). Według schematu zapisanego reakcjami (2.63) i (2.64) reagują również trzeciorzędowe aminy alifatyczno-aromatyczne. Wówczas odszczepieniu i utlenieniu ulega jedna z grup alkilowych związanych z azotem grupy aminowej.

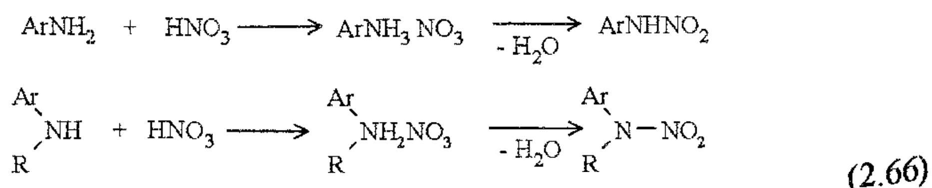
Aktywujący wpływ grupy aminowej na konkurencyjne procesy utleniania substratu w warunkach nitrowania może być ograniczony przez wstępne zablokowanie jej grupą acylową —$COCH_3$ lub przez przeprowadzenie jej do postaci znacznie stabilniejszej soli kwasu siarkowego. Uzyskiwanie w tym ostatnim przypadku produktów C-nitrowania pierścienia w położeniu *orto* i *para* wykazuje, że nitrowaniu ulega wolna postać aminy znajdująca się w równowadze z jej formą protonowaną



(2.65)

Gdyby C-nitrowaniu ulegał wodorosiarczan aminy, wówczas w produktach powinien występować w znacznych ilościach izomer *meta*, ponieważ grupa amoniowa kieruje atak elektrofilowy właśnie w tę pozycję.

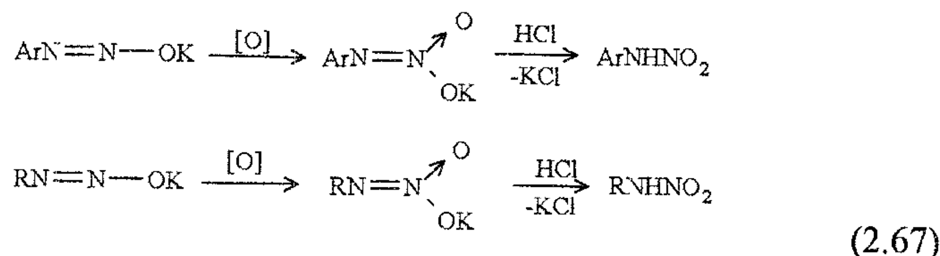
W niektórych przypadkach N-nitrowanie amin aromatycznych można przeprowadzić przez stadium tworzenia azotanu aminy zachodzące w wyniku oddziaływania na aminę rozcieńczonym kwasem azotowym



(2.66)

Powstały azotan aminy, w wyniku działania stężonego kwasu azotowego lub bezwodnika octowego ulega dehydratacji z utworzeniem pochodnej N-nitrowej [12].

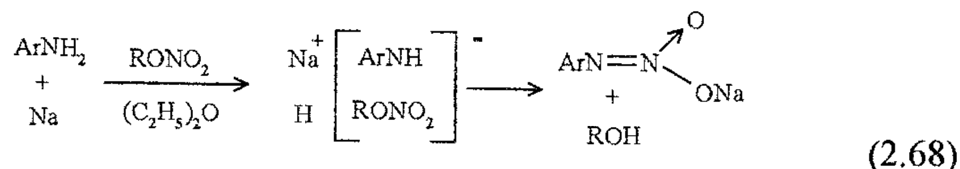
Selektywne N-nitrowanie pierwszorzędowych amin aromatycznych i alifatycznych przeprowadza się metodą Bamberga, poprzez etap utleniania związku diazowego za pomocą żelazicyjanku potasowego [14]



(2.67)

Produkt tej reakcji w postaci soli potasowej izonitroaminy łatwo ulega przegrupowaniu w środowisku kwaśnym z uwolnieniem pochodnej N-nitrowej.

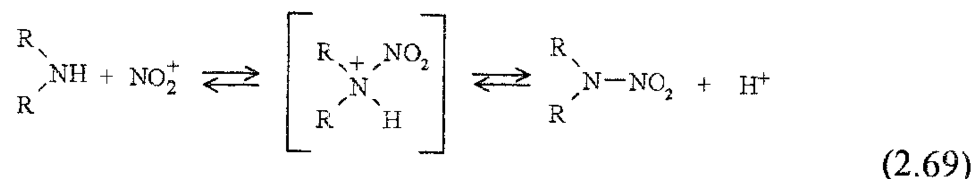
Przeciwieństwem reakcji elektrofilowego nitrowania amin aromatycznych z udziałem kationu nitroniowego jest nukleofilowa reakcja amin z azotanem alkilowym w środowisku silnie alkalicznym. Reakcja zachodzi według mechanizmu substytucji nukleofilowej przez stadium tworzenia kompleksowego anionu składającego się z azotanu alkilowego i deprotonowanej aminy



(2.68)

Znanych jest kilka modyfikacji tego sposobu syntezy pierwszorzędowych N-nitroamin aromatycznych i alifatycznych, w których w miejsce metalicznego sodu używa się etanolan potasu, butylolit lub fenylolit [14].

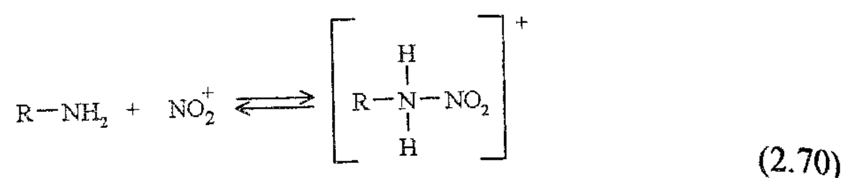
Bezpośrednie N-nitrowanie amin alifatycznych za pomocą stężonego kwasu azotowego lub jego mieszanin z kwasem siarkowym jest możliwe tylko w przypadku amin o słabo zaznaczonych właściwościach zasadowych. W tym przypadku nitrowanie zachodzi według znanego już mechanizmu, zawierającego elektrofilowy atak kationu nitroniowego na wolną parę elektronową atomu azotu z przejściowym utworzeniem kationu nitroamoniowego



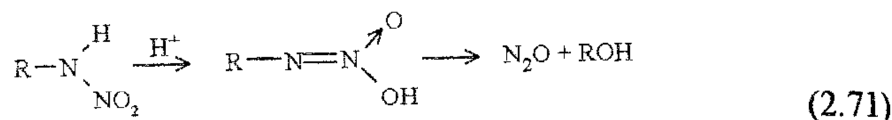
(2.69)

Im wyższa jest zasadowość aminy, tym większa jej część występuje w mieszaninie reakcyjnej w postaci protonowanej $[R_2NH_2]^+$, która z oczywistych względów nie jest podatna na elektrofilowy atak kationu nitroniowego.

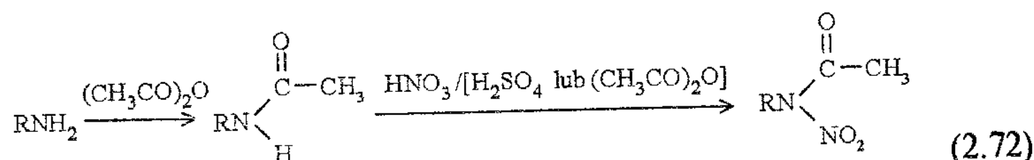
Pierwszorzędowe aminy nitruje się w tych warunkach bardzo trudno, również z powodu małej stabilności monopodstawionego jonu nitroamoniowego


(2.70)

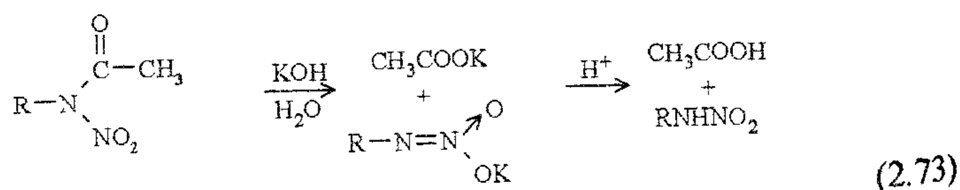
oraz z powodu niestabilności tautomerycznej formy nitroaminy (izonitroaminy) w środowisku silnego kwasu [14]


(2.71)

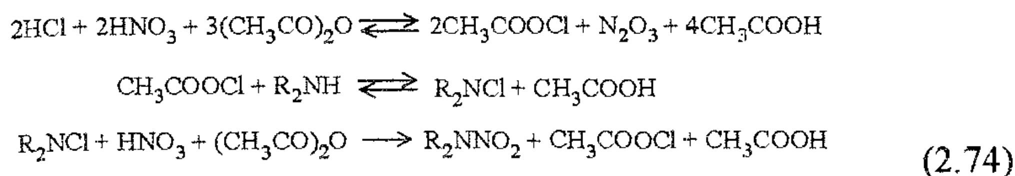
W takich przypadkach dogodnym sposobem wprowadzania grupy nitrowej jest metoda pośrednia, polegająca na wstępnym acylowaniu aminy i następnie nitrowaniu powstałego amidu


(2.72)

Powstały N-nitroamid poddaje się zasadowej hydrolizie prowadzącej do otrzymania odpowiedniej soli formy kwasowej nitroaminy. Uwolnienie nitroaminy następuje po zakwaszeniu środowiska reakcji [12, 14, 15]


(2.73)

Silnie zasadowe aminy ulegają nitrowaniu z wysokimi wydajnościami za pomocą mieszaniny kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym w obecności katalizatorów takich jak HCl czy $ZnCl_2$. Katalizowane anionami chlorkowymi nitrowanie drugorzędowych amin jest reakcją łańcuchową, którą można przedstawić schematem (2.74) [14]

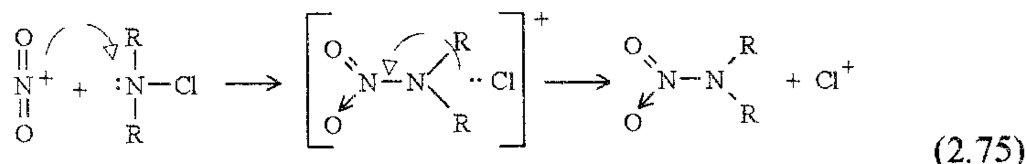


$$2HCl + 2HNO_3 + 3(CH_3CO)_2O \rightleftarrows 2CH_3COOCl + N_2O_3 + 4CH_3COOH$$

$$CH_3COOCl + R_2NH \rightleftarrows R_2NCl + CH_3COOH$$

$$R_2NCl + HNO_3 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow R_2NNO_2 + CH_3COOCl + CH_3COOH \quad (2.74)$$

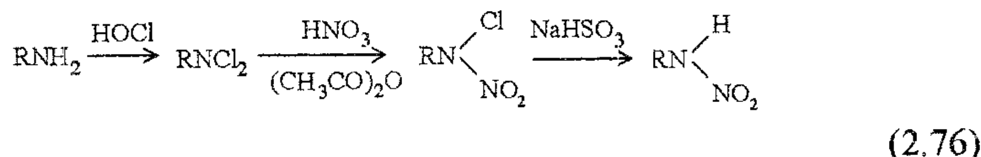
Powstająca w tej reakcji chloroamina R_2NCl jest znacznie słabszą zasadą niż odpowiadająca jej amina i w związku z tym stężenie nieprotonowanej formy podatnej na elektrofilowy atak kationu NO_2^+ jest większe niż dla wyjściowej aminy



(2.75)

Ponadto tworzenie wiązania N—N, zgodnie z powyższym schematem jest łatwiejsze, jeżeli od przejściowego kationu nitroamoniowego odszczepiany jest kation Cl^+ a nie H^+, ponieważ wiązanie N—Cl jest słabsze od wiązania N—H.

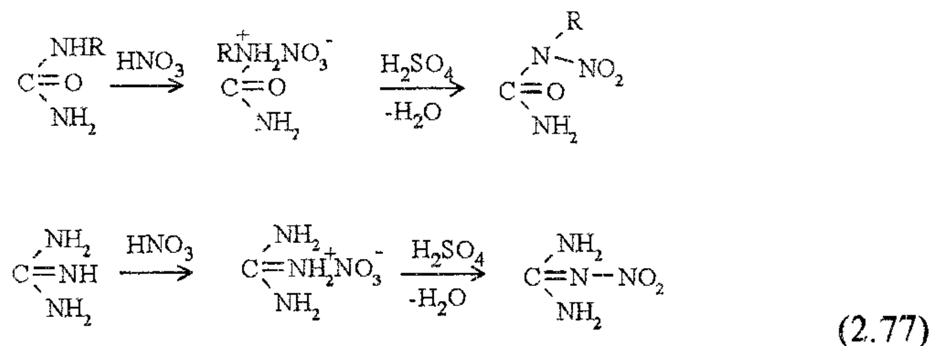
Przejście przez chloroaminy wykorzystuje się również przy otrzymywaniu pierwszorzędowych N-nitroamin



(2.76)

Dichloroaminy nitrują się z dobrymi wydajnościami do chloronitroamin, a te z kolei z łatwością ulegają redukcji do pierwszorzędowych nitroamin w wyniku działania na nie wodorosiarczynem sodu [14].

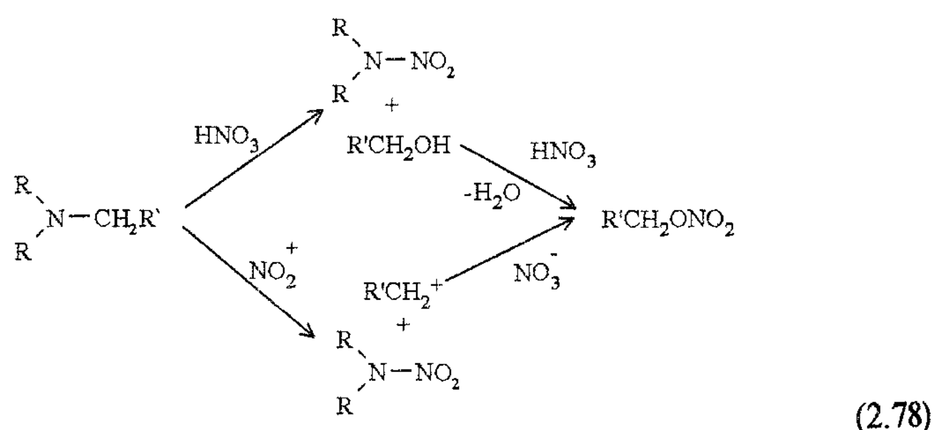
Mocznik i jego pochodne alkilowe oraz guanidyna i jej pochodne alkilowe mogą zostać znitrowane poprzez przekształcenie ich w azotany i następną dehydratację za pomocą stężonego kwasu siarkowego



(2.77)

W monoalkilomocznikach grupa nitrowa jest przyłączana do drugorzędowej grupy amidowej, natomiast pochodne nitrowe guanidyn mają budowę nitroimidową [14].

Nitrowanie amin trzeciorzędowych (w tym cyklicznych) za pomocą stężonego kwasu azotowego lub jego mieszanin z bezwodnikiem octowym prowadzi do rozerwania wiązania węgiel - azot. W rezultacie tego, obok N-nitroaminy tworzy się alkohol, ulegający następnie estryfikacji w reakcji z kwasem azotowym. Proces ten może przebiegać również z udziałem cząstek jonowych. Tworzący się wówczas kation alkilowy reaguje z anionem azotanowym dając wykrywany w produktach reakcji azotan alkilowy [12]



(2.78)

Nitrowanie przebiegające z rozerwaniem wiązania C—N nazywane jest ***nitrolizą***. Typowym przykładem nitrolizy jest proces otrzymywania heterocyklicznych polinitroamin (heksogenu i oktogenu) poprzez oddziaływanie na heksametylenotetraaminę (urotropinę) stężonym kwasem azotowym lub jego mieszaninami z bezwodnikiem octowym. Obecnie uważa się, że nitroliza urotropiny kwasem azotowym przebiega z udziałem kationu nitroniowego [14÷16]. Zgodnie z tym mechanizmem rozerwanie wiązania C—N zachodzi z wytworzeniem kationu karboamoniowego

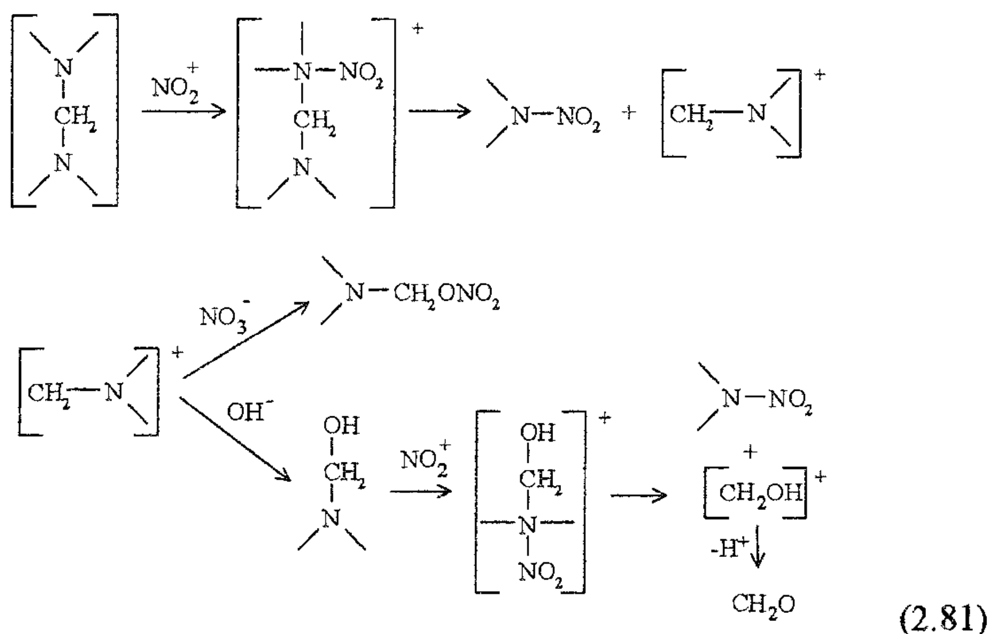


(2.79)

powstającego w środowisku reakcyjnym z kationu nitroniowego solwatowanego cząsteczką aminy



(2.80)



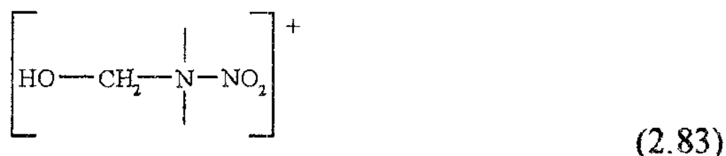
(2.81)

Jeżeli kation karboamoniowy przechwyci anion azotanowy NO_3^-, to ulega stabilizacji w postaci azotanu



(2.82)

Natomiast po przechwyceniu anionu hydroksylowego tworzy hydroksymetyloaminę zdolną do reakcji z kationem nitroniowym. Powstały złożony jon

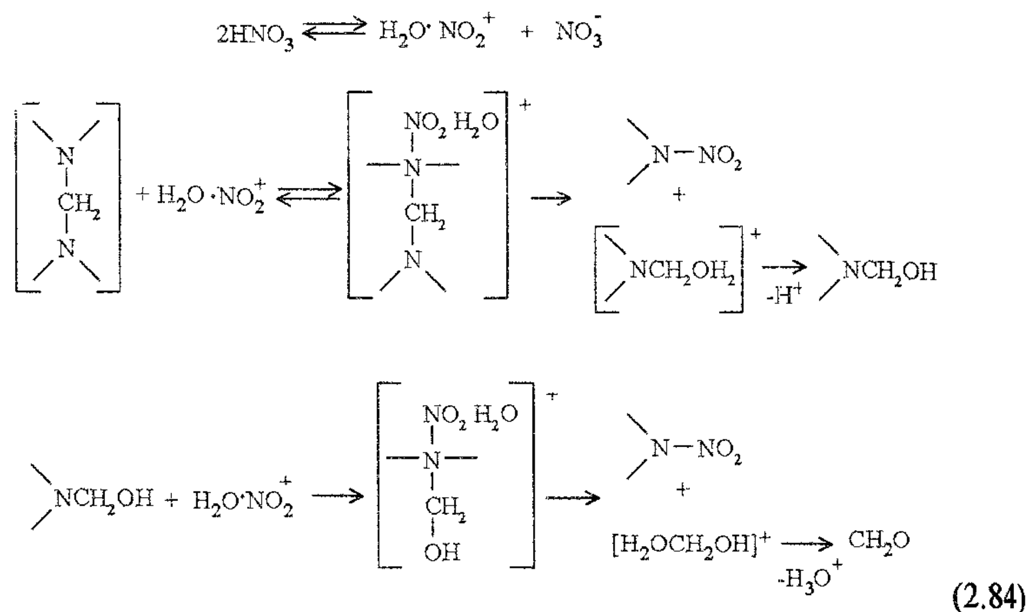


(2.83)

rozpada się do nitroaminy i kationu karboksoniowego $[HO—CH_2]^+$, który po stracie protonu przekształca się do formaldehydu — jednego z produktów reakcji.

W przypadku nitrolizy prowadzonej w warunkach bezwodnych (np. w obecności bezwodnika octowego), założenie o występowaniu w środowisku reakcji anionu OH^- jest trudne do przyjęcia. Dla tych reakcji zapropo-

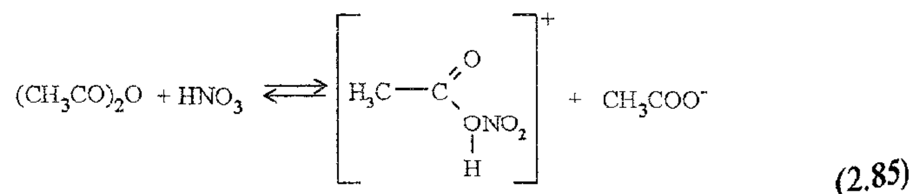
nowano mechanizm nitrolizy z udziałem hydratowanego kationu nitroniowego $H_2O \cdot NO_2^+$ [14]



(2.84)

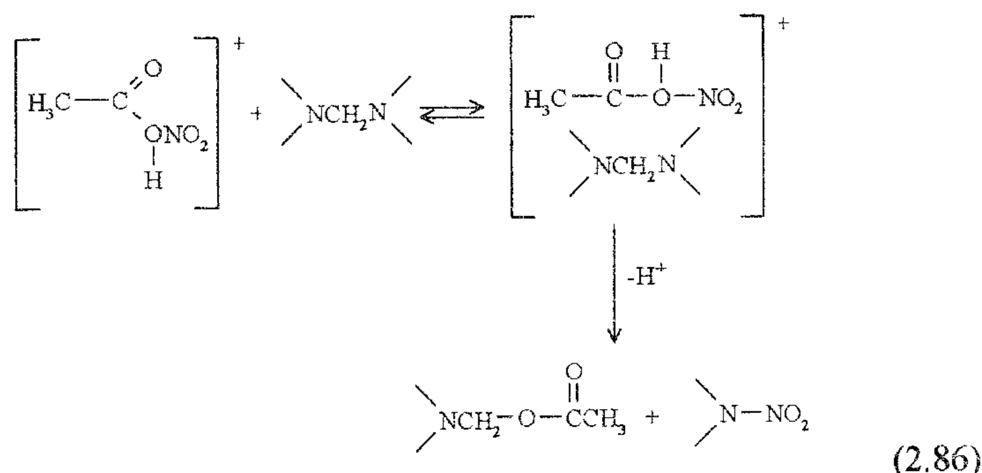
Mechanizm zapisany schematem (2.84) zgadza się z rzeczywistymi danymi dotyczącymi reakcji prowadzących bezpośrednio do syntezy heksogenu i oktogenu. Jednakże nie można na jego podstawie wyjaśnić faktu tworzenia się produktów ubocznych w postaci liniowych polimetylenopolinitroamin z dwoma końcowymi grupami azotanowymi. Tworzenie się tych związków jest natomiast uzasadnione, jeżeli przyjmie się mechanizm zakładający udział w reakcji kationu nitroniowego (reakcja 2.81).

Znane są również dowody świadczące o udziale w procesie nitrolizy cząsteczki azotanu acetylu, protonowanego na tlenie estrowym i tworzącego się w reakcji [16]



(2.85)

Mechanizm oddziaływania azotanu acetylu z urotropiną można przedstawić za pomocą schematu

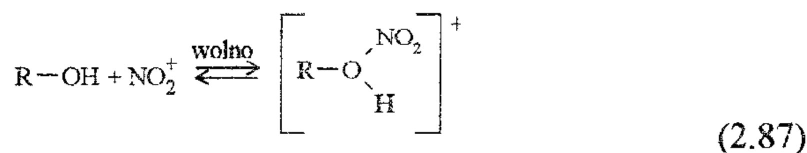


(2.86)

Ostatecznie można stwierdzić, że istnieją dane eksperymentalne świadczące zarówno na korzyść molekularnych cząstek nitrujących jak i wolnego kationu nitroniowego. Nie można wykluczyć, że obydwa te mechanizmy występują w różnych stadiach całego procesu syntezy.

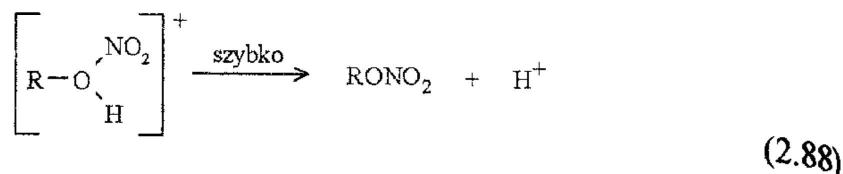
2.5. Estryfikacja alkoholi kwasem azotowym

Estry kwasu azotowego otrzymuje się najczęściej przez estryfikację alkoholi kwasem azotowym lub jego mieszaniną z kwasem siarkowym. Reakcja estryfikacji zachodzi w tych warunkach według mechanizmu substytucji elektrofilowej, przy czym podstawieniu ulega wodór grupy hydroksylowej. W związku z tym estryfikacja może być traktowana jako O-nitrowanie. Analogicznie jak przy C- i N-nitrowaniu, cząstką nitrującą jest kation nitroniowy, a proces zachodzi przez dwa stadia [12,17]. Najpierw, wskutek elektrofilowego ataku kationu nitroniowego na atom tlenu grupy hydroksylowej następuje jego przyłączenie i utworzenie przejściowego kompleksu — kationu oksoniowego



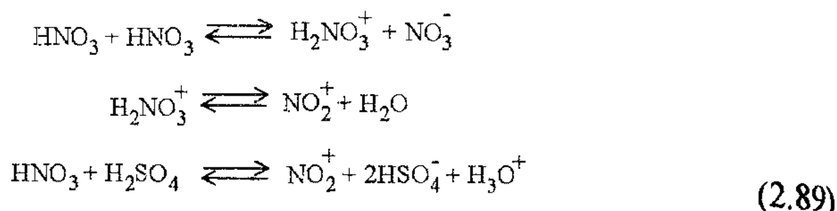
(2.87)

W następnym etapie, produkt przyłączenia odszczepia kation H^+ i stabilizuje się w postaci związku O-nitrowego, czyli azotanu alkilowego



$$\left[R-O\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix} \right]^+ \xrightarrow{\text{szybko}} RONO_2 + H^+ \qquad (2.88)$$

Kation nitroniowy stanowiący w myśl tego mechanizmu aktywną cząsteczkę estryfikującą tworzy się w reakcjach



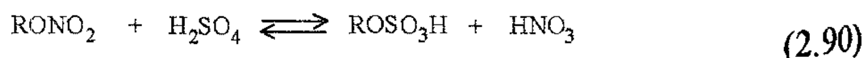
$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$$

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+ \qquad (2.89)$$

Etap tworzenia przejściowego kompleksu (kationu oksoniowego) jest etapem najwolniejszym, limitującym szybkość całego procesu. Poza tym ma on charakter reakcji odwracalnej, a zatem kation oksoniowy może się rozpadać zarówno na produkty końcowe jak i na substraty. W związku z tym, aby reakcja przebiegała w pożądanym kierunku, niezbędna jest obecność w środowisku reakcji aktywnych akceptorów protonu. Rolę tę pełnią tworzące się w reakcjach (2.89) aniony azotanowe NO_3^- i wodorosiarczanowe HSO_4^-.

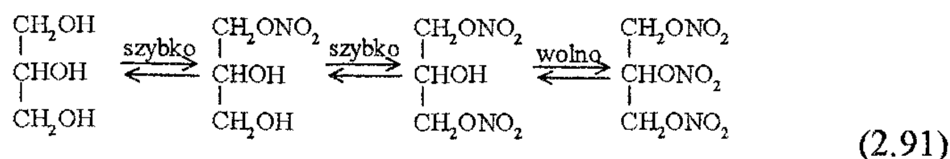
Reakcja estryfikacji zachodzi tym szybciej im większe jest stężenie aktywnych cząstek estryfikujących (obdarzonych możliwie dużym ładunkiem dodatnim) oraz im większe jest stężenie akceptorów protonu. Z tych względów mieszanina stężonych kwasów azotowego i siarkowego jest znacznie silniejszym czynnikiem estryfikującym niż czysty kwas azotowy. Należy jednak pamiętać, że kwas siarkowy nie tylko przyśpiesza estryfikację. Przy określonym jego nadmiarze powoduje także ich transestryfikację [12]



$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_3H + HNO_3 \qquad (2.90)$$

Reaktywność alkoholi w reakcji O-nitrowania przebiegającej według mechanizmu elektrofilowego podstawienia atomu wodoru grupą nitrową jest tym większa, im większy jest ładunek ujemny zlokalizowany na atomie tlenu grupy hydroksylowej. Wielkość tego ładunku jest zdeterminowana efektami indukcyjnymi oddziałującymi na rozkład gęstości elektronowej wzdłuż łańcucha atomów stanowiących cząsteczkę alkoholu. Obecność przy sąsiednim atomie węgla grupy elektronoakceptorowej, wywierającej ujemny efekt indukcyjny, obniża reaktywność atakowanej grupy hydroksylowej. Z tego po-

wodu w polialkoholach, grupy hydroksylowe związane z pierwszorzędowymi atomami węgla są bardziej podatne na estryfikację niż grupy związane z węglem drugorzędowym. Na przykład mechanizm estryfikacji gliceryny może być zapisany schematem [12]



(2.91)

Otrzymanie triazotanu gliceryny (nitrogliceryny) wymaga użycia bezwodnej mieszaniny nitrującej (HNO_3/H_2SO_4), natomiast diazotan powstaje w warunkach nitrowania gliceryny czystym kwasem azotowym.

Bezpośrednie O-nitrowanie alkoholi za pomocą mieszaniny nitrującej jest jedyną przemysłową metodą otrzymywania estrów kwasu azotowego. Reakcję prowadzi się w niskiej temperaturze, bowiem jej podwyższenie zwiększa nie tylko szybkość estryfikacji, ale również szybkość reakcji odwrotnej oraz przyśpiesza konkurencyjne procesy utleniania.

Literatura

[1] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1994.
[2] R. A. Y. Jones, *Fizyczna chemia organiczna — mechanizmy reakcji organicznych*, PWN, Warszawa 1988.
[3] J. March, *Chemia organiczna, reakcje, mechanizmy, budowa*, WNT, Warszawa 1975.
[4] R. W. Alder, R. Baker, J., M. Brown, *Mechanizmy reakcji w chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1977.
[5] P. Sykes, *Badanie mechanizmów reakcji organicznych*, PWN, Warszawa 1975.
[6] B. Bobrański, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1992.
[7] А. С. Марковник, *Окислительно-востановительная стадия в реакции нитрования*, Успехи химии, **57**, s. 254, 1988.
[8] А. С. Марковник, и др., Докл. АН СССР, **251**, s. 125, 1980.
[9] А. С. Марковник, и др., Журн. Орган. Химии, **15**, s. 1565, 1979.
[10] T. Urbański, *Chemistry and technology of explosives*, vol. I, II, III, Pergamon Press, New York 1964.
[11] К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Химия тетранитрометана*, Успехи химии, **45**, s. 2050, 1976.

[12] Э. Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*, Оборонгиз, Москва 1981.

[13] Я. М. Паушкин, *Жидкие и твердые химические ракетные топлива*, Наука, Москва 1978.

[14] Дж. Ф. Райт, *Способы введения нитроаминогруппы, ее свойства и реакции*, Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва 1972.

[15] T. Urbański, *Chemistry and technology of explosives*, vol. IV, Pergamon Press, New York 1984.

[16] E. J. Orłowa, N. A. Orłowa, W. F. Żilin, W. Z. Zbarskij, G. M. Szutow, L. J Witkowskaja., *Oktogen — termostabilny materiał wybuchowy*, Wyd. MON, Warszawa 1987.

[17] L. T. Eremenko, *O-nitration of alcohols*, Nitro Compounds, Tetrahedron, vol. 20, suppl. 1, Pergamon Press, New York 1964.

[18] T. Urbański, *Directing effects of the nitro group in electrophilic and radical aromatic substitutions*, The chemistry of the nitro and nitroso groups, (Feuer H., ed.), Part 2, Interscience Publishers, New York 1970.

[19] О. Г. Ларсон, *Методы введения нитрогруппы в алифатические и алициклические системы*, Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва 1972.

[20] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986.

[21] T. A. Nielsen, *Nitrocarbons*, VCH Publishers, Inc., New York 1995.

Rozdział 3

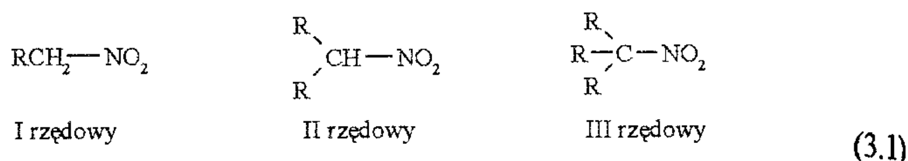
ZWIĄZKI WYBUCHOWE

Związki wybuchowe to względnie mało stabilne związki chemiczne, które pod wpływem zewnętrznych bodźców są zdolne do szybkich, samopodtrzymujących się przemian chemicznych zachodzących z wydzieleniem znacznej ilości energii i uwolnieniem trwałych termodynamicznie produktów gazowych. Spośród wielu substancji, odpowiadających tej definicji związku wybuchowego, największe znaczenie mają organiczne związki nitrowe szeregów aromatycznego, heterocyklicznego lub alifatycznego, posiadające jedną lub kilka grup nitrowych związanych ze szkieletem cząsteczki przez atom węgla ($C—NO_2$), azotu ($N—NO_2$) lub tlenu ($O—NO_2$). Indywidua te zawierają w swoich cząsteczkach atomy tlenu, co zapewnia im całkowite lub częściowe wewnątrzmolekularne spalanie, będące podstawowym źródłem energii uwalnianej w procesie ich przemiany wybuchowej. Obok nich istnieją również ***endotermiczne związki wybuchowe*** nie zawierające tlenu, które w warunkach wybuchu rozkładają się na elementy składowe z uwolnieniem energii równej ciepłu tworzenia tej substancji z pierwiastków. Organiczne związki nitrowe stanowią podstawową grupę kruszących materiałów wybuchowych stosowanych samodzielnie lub w mieszaninach (por. w rozdz. 4), natomiast endotermiczne związki wybuchowe są powszechnie wykorzystywane jako inicjujące materiały wybuchowe.

Indywidua chemiczne, które są obecnie stosowane w roli materiałów wybuchowych (kruszących i inicjujących) oraz te, które ze względu na swe interesujące właściwości mogą takie zastosowanie znaleźć, opisano w kolejnych punktach niniejszego rozdziału.

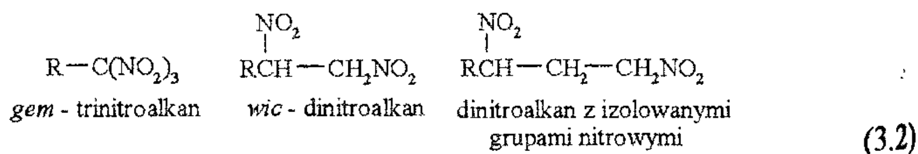
3.1. Ogólna charakterystyka związków C-nitrowych (C–NO_2)

Alifatyczne i aromatyczne związki C-nitrowe posiadają grupę nitrową związaną bezpośrednio z atomem węgla. W zależności od liczby grup nitrowych związanych ze szkieletem cząsteczki wyróżnia się związki mono- i polinitrowe. Alifatyczne związki mononitrowe dzielą się na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe



(3.1)

Związki polinitrowe mogą posiadać dwie lub trzy grupy nitrowe związane z jednym atomem węgla lub też taką samą lub większą ich liczbę związaną z różnymi (w tym sąsiednimi) atomami węgla cząsteczki. W pierwszym przypadku mówimy o *gem* (di-)trinitroalkanach, natomiast w drugim o *wic*-polinitroalkanach lub o polinitroalkanach z izolowanymi grupami nitrowymi



(3.2)

Aromatyczne związki nitrowe zaliczane są do grupy związków trzeciorzędowych. Jednak wskutek specyficznych cech pierścienia aromatycznego, ich właściwości są zdecydowanie inne niż właściwości trzeciorzędowych nitrozwiązków szeregu alifatycznego. Bezpośrednie wiązanie grupy nitrowej z węglem pierścienia aromatycznego jest na tyle trwałe, że zapewnia wymaganą stabilność również polinitrowych pochodnych arenów. Dzięki temu stanowią one podstawową grupę indywidualnych materiałów wybuchowych.

Atom azotu w grupie nitrowej znajduje się w stanie hybrydyzacji sp^2 i zgodnie z tym tworzy trzy wiązania σ (wiązanie C—N i dwa wiązania N—O) leżące w jednej płaszczyźnie



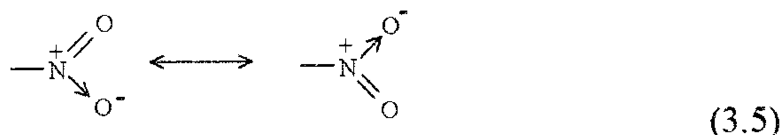
(3.3)

Po utworzeniu tych wiązań w grupie nitrowej pozostają dwa elektrony *p* przy atomie azotu, zajmujące orbital prostopadły do płaszczyzny wiązań σ i po jednym elektronie na orbitalach *p* obu atomów tlenu. W takiej sytuacji utworzenie dodatkowych wiązań między tlenem i azotem wymaga, aby jeden elektron został przeniesiony od atomu azotu do tlenu. Dzięki temu staje się możliwe oddziaływanie pojedynczo obsadzonych orbitali *p* atomu azotu i jednego z atomów tlenu, prowadzące do utworzenia między nimi wiązania Π. Między atomem azotu, który po stracie elektronu posiada ładunek dodatni i atomem tlenu, który przyjął elektron, wytwarza się dodatkowo wiążące oddziaływanie elektrostatyczne — wiązanie semipolarne. Utworzony w ten sposób układ wiązań odpowiada klasycznemu wzorowi elektronowemu grupy nitrowej, według którego jeden z atomów tlenu jest połączony z azotem wiązaniem podwójnym, a drugi wiązaniem semipolarnym



(3.4)

W rzeczywistości jednak wiązania azot-tlen są identyczne (mają taką samą długość) z czego wynika, że oba atomy są jednakowo obdarzone ładunkiem ujemnym. Rozmieszczenie elektronów odpowiada stanowi pośredniemu między dwoma możliwymi rozmieszczeniami przedstawianymi klasycznymi wzorami elektronowymi, które należy uznać za struktury graniczne



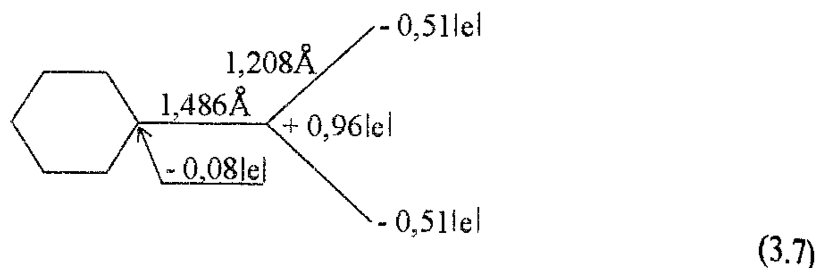
(3.5)

Grupa nitrowa ma zatem budowę mezomeryczną, a wiązania N—O są równocenne i mają praktycznie charakter wiązania półtorakrotnego



(3.6)

Geometrię grupy nitrowej w cząsteczce nitrobenzenu wraz z rozmieszczeniem ładunku Π-elektronowego na poszczególne atomy ugrupowania C—NO_2, wyznaczone metodą orbitali molekularnych, przedstawia poniższy diagram molekularny [1]



(3.7)

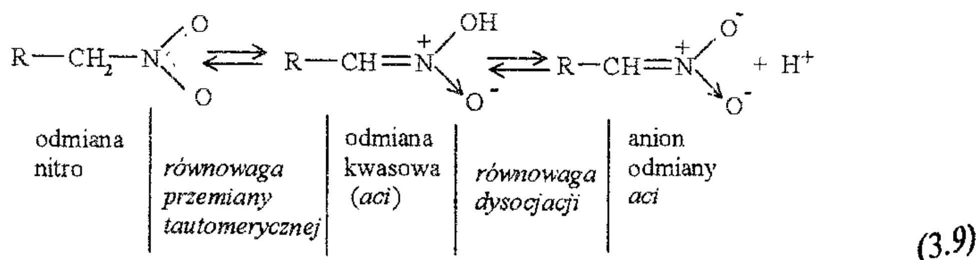
Skupienie ujemnego ładunku na atomach tlenu i praktycznie pełnego ładunku dodatniego na azocie sprawia, że grupa nitrowa wykazuje silny ujemny efekt indukcyjny i mezomeryczny oraz powoduje, że związki nitrowe posiadają duże stałe dielektryczne (e) i momenty dipolowe (μ) [2]; nitroalkany e = 25 ÷ 35, μ = 3,6 D; nitrobenzen e = 35, μ = 4,3 D.

Grupa nitrowa przejawia słabe właściwości zasadowe i przyłącza proton do jednego z atomów tlenu



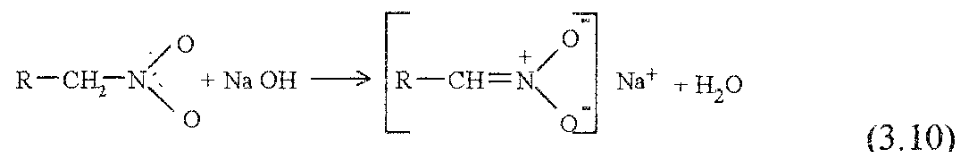
(3.8)

Będąc silnym elektronoakceptorem zwiększa właściwości kwasowe związków organicznych. W przypadku pierwszo- i drugorzędowych nitroalkanów objawia się to ich skłonnością do tautomerii, polegającej na przeniesieniu protonu od atomu węgla do atomu tlenu grupy nitrowej i utworzeniu w efekcie formy kwasowej nitrozwiązku



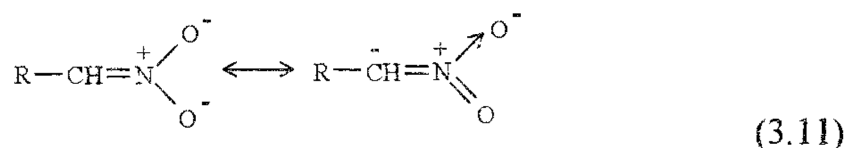
(3.9)

Jeżeli w układzie nie są obecne silne zasady, to zawartość odmiany *aci* w równowadze jest znikomo mała, ale w obecności zasad wiążących protony równowaga przesuwa się w prawo, aż do całkowitego przekształcenia odmiany nitrowej w anion formy *aci*. Dzięki temu nitroalkany, praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się w roztworach alkalicznych



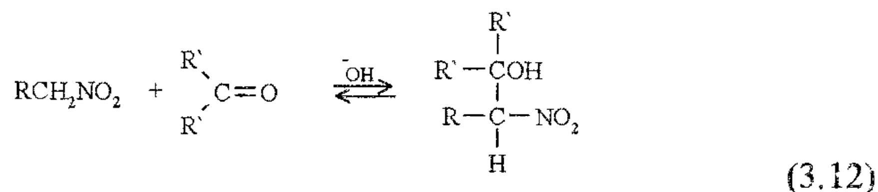
(3.10)

Odmiany *aci* nitrozwiązków są kwasami o mocy porównywalnej z kwasami karboksylowymi. Łatwość ich dysocjacji przypisuje się mezomerycznej stabilizacji anionu [3,4]



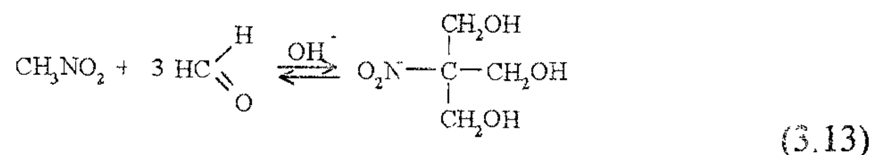
(3.11)

Wynikająca z tych struktur obecność ładunku ujemnego w pozycji α w anionach formy *aci* tłumaczy reaktywność nitroalkanów w reakcjach kondensacji ze związkami karboksylowymi



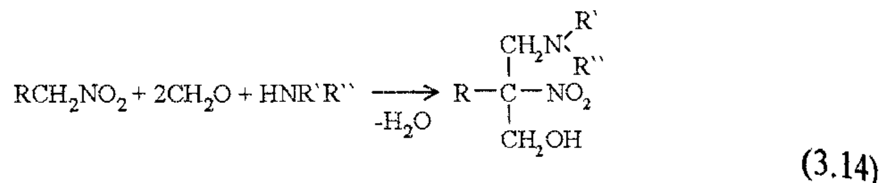
(3.12)

Działanie związków karbonylowych na nitroalkany prowadzi do powstania nitroalkoholi. Z jedną cząsteczką może reagować jedna cząsteczka aldehydu lub ketonu albo tyle cząsteczek ile jest atomów wodoru przy atomie węgla związanym z grupą nitrową



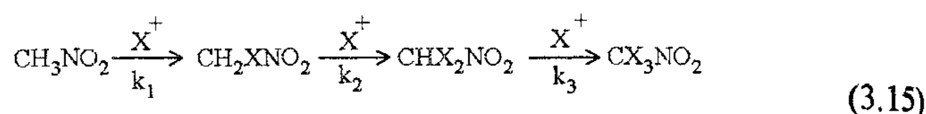
(3.13)

W obecności amin pierwszo- lub drugorzędowych albo amoniaku reakcja nitrozwiązków pierwszo- i drugorzędowych prowadzi do utworzenia amino-nitroalkoholi



(3.14)

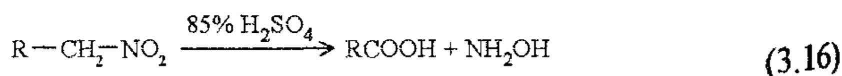
Duża reaktywność nitroalkanów w pozycji α objawia się też zdolnością do wymiany ruchliwego wodoru na atomy halogenów



(3.15)

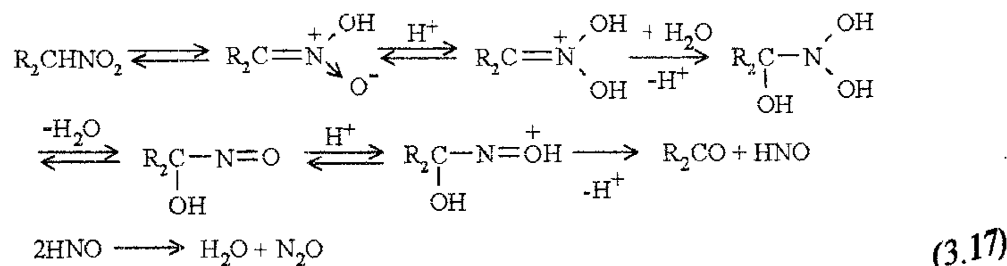
gdzie X = Cl, Br.
Podstawienie każdego następnego atomu wodoru zachodzi łatwiej niż poprzedniego ($k_1 < k_2 < k_3$) [5, 7].

W pierwszo- i drugorzędowych alifatycznych związkach nitrowych są możliwe do wykonania reakcje hydrolizy prowadzące do rozerwania wiązania C—N. Są to wewnątrzcząsteczkowe reakcje oksydacyjno-redukcyjne, w których atom azotu zostaje zredukowany, a węgiel ulega utlenieniu. Hydroliza nitrometanu jest wykorzystywana przemysłowo jako jeden ze sposobów otrzymywania hydroksyloaminy [7]



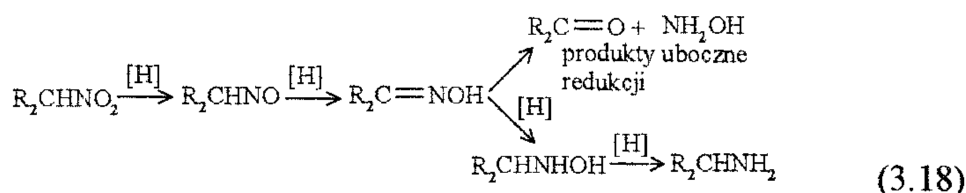
(3.16)

W analogicznych warunkach drugorzędowe związki nitrowe ulegają hydrolizie do ketonów i podtlenku azotu

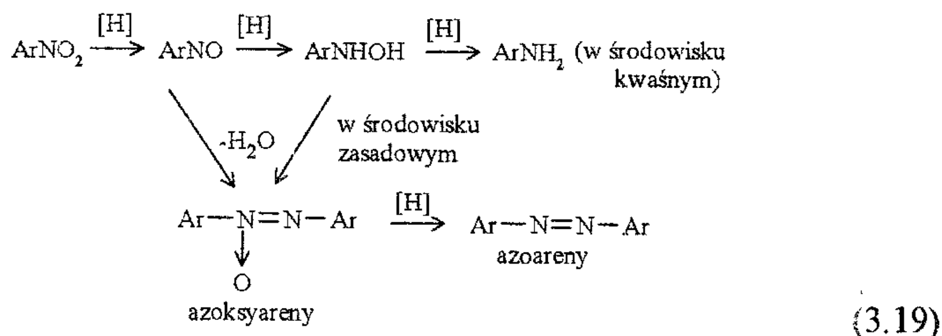


(3.17)

Grupa nitrowa w alifatycznych i aromatycznych związkach nitrowych łatwo ulega redukcji pod wpływem różnych odczynników i w różnych warunkach. Reakcja przebiega przez szereg stadiów i w przypadku wyczerpującej redukcji prowadzi do odpowiedniej aminy. Do najczęściej stosowanych reduktorów związków nitrowych należą metale (zwłaszcza żelazo), $SnCl_2$ i wodór w obecności katalizatorów (Pt, Pd, Ni). W poszczególnych przypadkach dobre wyniki dają sole żelaza II w roztworze zasadowym, a selektywna redukcja jednej grupy nitrowej w dinitrozwiązkach może być wykonana wielosiarczkiem amonowym lub sodowym [7]

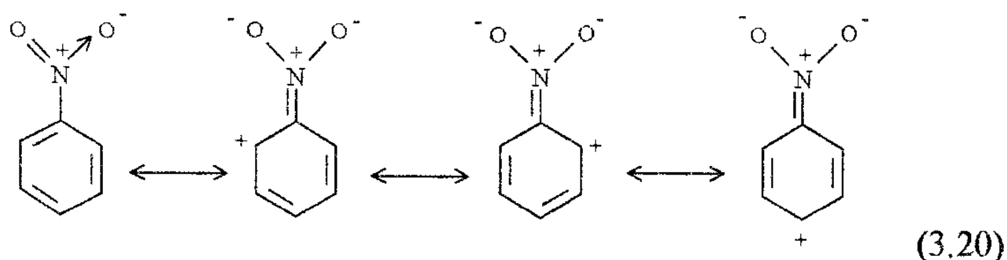


(3.18)



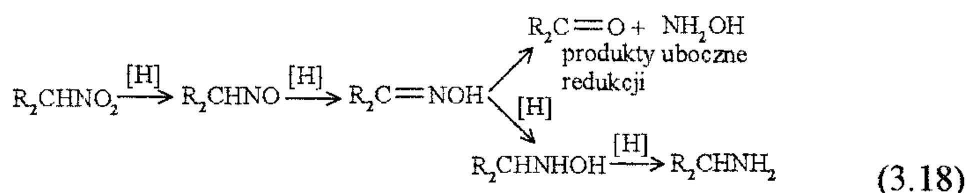
(3.19)

Dla aromatycznych związków nitrowych poza reakcjami z udziałem grupy nitrowej, charakterystyczne są również reakcje uwarunkowane wpływem grupy nitrowej na pierścień aromatyczny i podstawniki znajdujące się przy pierścieniu. Na skutek ujemnego efektu indukcyjnego i mezomerycznego wszystkie atomy pierścienia aromatycznego przyjmują cząstkowy ładunek dodatni, przy czym największym ładunkiem obdarzone są pozycje *orto* i *para* względem grupy nitrowej (por. w punkcie 2.1.3)

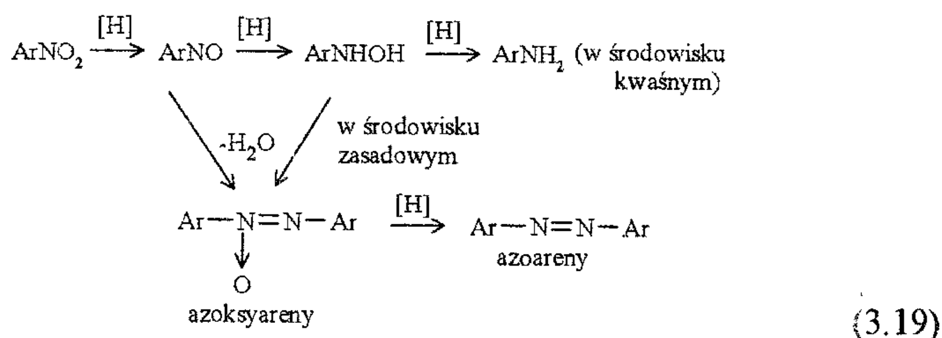


(3.20)

Grupa nitrowa w alifatycznych i aromatycznych związkach nitrowych łatwo ulega redukcji pod wpływem różnych odczynników i w różnych warunkach. Reakcja przebiega przez szereg stadiów i w przypadku wyczerpującej redukcji prowadzi do odpowiedniej aminy. Do najczęściej stosowanych reduktorów związków nitrowych należą metale (zwłaszcza żelazo), $SnCl_2$ i wodór w obecności katalizatorów (Pt, Pd, Ni). W poszczególnych przypadkach dobre wyniki dają sole żelaza II w roztworze zasadowym, a selektywna redukcja jednej grupy nitrowej w dinitrozwiązkach może być wykonana wielosiarczkiem amonowym lub sodowym [7]

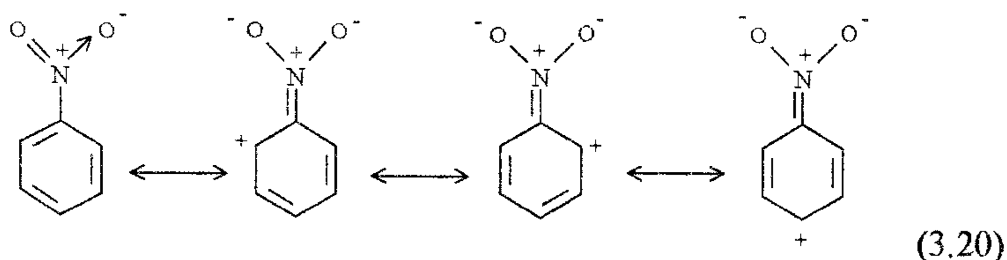


(3.18)



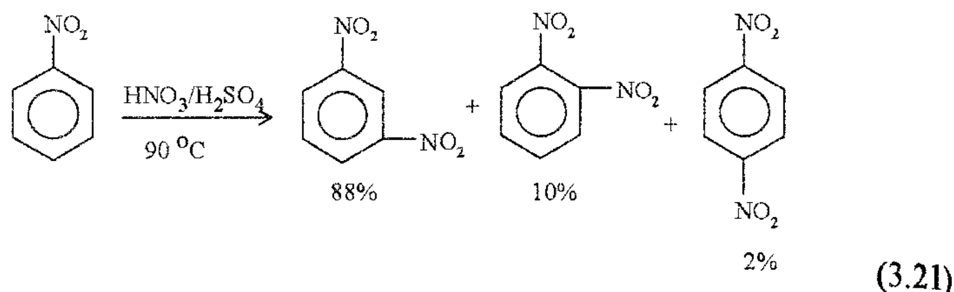
(3.19)

Dla aromatycznych związków nitrowych poza reakcjami z udziałem grupy nitrowej, charakterystyczne są również reakcje uwarunkowane wpływem grupy nitrowej na pierścień aromatyczny i podstawniki znajdujące się przy pierścieniu. Na skutek ujemnego efektu indukcyjnego i mezomerycznego wszystkie atomy pierścienia aromatycznego przyjmują cząstkowy ładunek dodatni, przy czym największym ładunkiem obdarzone są pozycje *orto* i *para* względem grupy nitrowej (por. w punkcie 2.1.3)



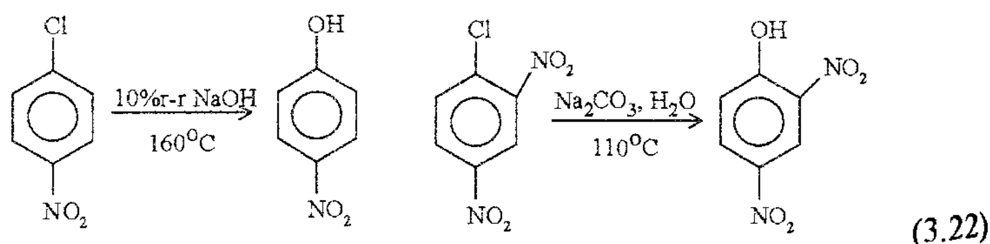
(3.20)

Z tego powodu grupa nitrowa skierowuje podstawniki elektrofilowe w pozycję *meta* i wywiera na pierścień aromatyczny silne działanie dezaktywujące na atak elektrofilowy. Nitrowe pochodne arenów nie reagują ze słabymi odczynnikami elektrofilowymi np. nie są zdolne do reakcji Friedla-Craftsa. Reakcje bromowania, nitrowania i sulfonowania są wykonalne, ale wymagają dość ostrych warunków [7, 8]

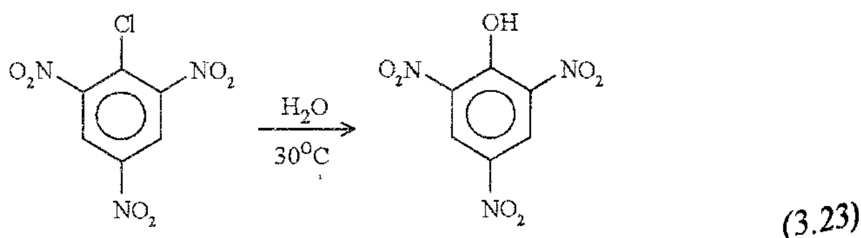


(3.21)

Zmniejszenie gęstości elektronowej w pozycjach *orto* i *para* względem grupy nitrowej, niekorzystne dla podstawienia elektrofilowego, ułatwia podstawienie nukleofilowe, jeśli w tych pozycjach znajdują się podstawniki łatwo odchodzące w postaci anionów Cl^-, CH_3O^-, NO_2^-. Atomy fluorowca, mało reaktywne w większości związków aromatycznych, łatwo ulegają wymianie, jeśli w odpowiednich pozycjach pierścienia znajdują się grupy nitrowe. Wpływ aktywujący wzrasta ze zwiększeniem ilości grup NO_2, o czym świadczą warunki hydrolizy nitrowych pochodnych chlorobenzenu [7]



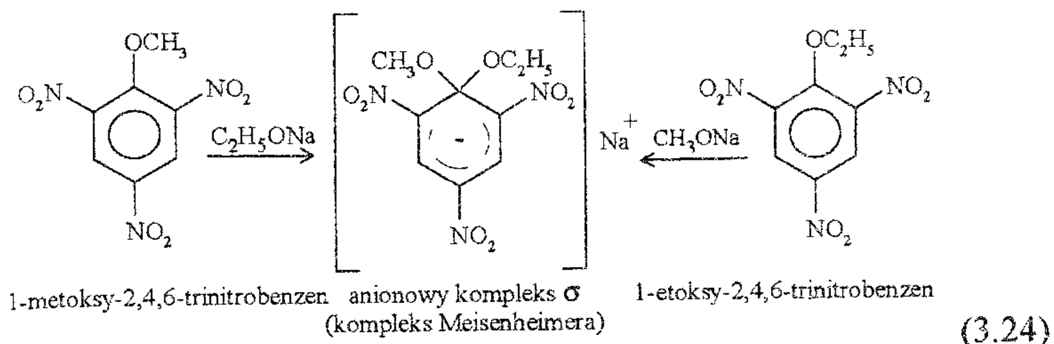
(3.22)



(3.23)

Grupy nitrowe ułatwiają podstawienie nukleofilowe nie tylko wskutek zmniejszenia gęstości elektronowej, ale również dzięki temu, że przez rezo-

nansowe rozproszenie ładunku stabilizują przejściowe, anionowe kompleksy σ (kompleksy Meisenheimera). Przy trzech grupach nitrowych aniony te są na tyle trwałe, że mogą być wydzielone w postaci soli

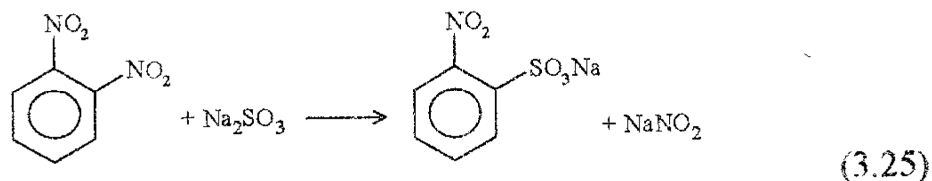


1-metoksy-2,4,6-trinitrobenzen anionowy kompleks σ (kompleks Meisenheimera) 1-etoksy-2,4,6-trinitrobenzen

(3.24)

Wydzielenie anionowych kompleksów σ stało się dowodem poprawności mechanizmu substytucji nukleofilowej w układach aromatycznych [7, 9].

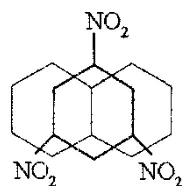
Duże znaczenie praktyczne ma reakcja nukleofilowego podstawienia grupy nitrowej w związkach polinitrowych za pomocą grupy sulfonowej. Podstawienie zachodzi szczególnie łatwo w pozycji *orto* lub *para* względem innej grupy nitrowej

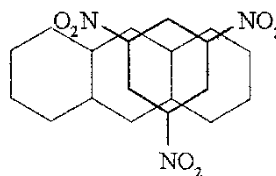


(3.25)

Reakcję tę wykorzystuje się w procesie oczyszczania produktów przemysłowego nitrowania toluenu [10].

Aromatyczne związki polinitrowe (trinitrobenzen, trinitrofenol i inne) tworzą krystaliczne, barwne kompleksy donorowo-akceptorowe z węglowodorami aromatycznymi, fenolami i aminami. Powstawanie tych kompleksów polega na częściowym przeniesieniu elektronów od cząsteczki donora do pierścienia aromatycznego związku polinitrowego działającego jako akceptor. Właściwości akceptorowe nitrozwiązków są spowodowane zubożeniem układu aromatycznego w elektrony pod wpływem grup nitrowych. Szczególnie trwałe kompleksy tworzą związki wielopierścieniowe, np. naftalen i antracen





(3.26)

W stanie krystalicznym kompleksy donorowo-akceptorowe są zbudowane z ułożonych płasko nad sobą i powtarzających się na przemian cząsteczek donora i akceptora [10].

Analiza związków nitrowych. Ogólna metoda wykrywania grup nitrowych polega na redukcji cynkiem w alkoholowo-wodnym roztworze chlorku amonowego, podczas której grupa nitrowa zostaje przekształcona w grupę hydroksyloaminową, wykazującą właściwości redukcyjne względem odczynnika Tollensa ($[Ag(NH_3)_2]OH$). Ilościowa analiza oparta jest na redukcji solami Sn II lub Ti III do grupy aminowej i następnym zmiareczkowaniu nadmiaru reduktora lub określeniu ilości wytworzonej aminy metodą Kalejdaha [11].

Widma UV. Grupa nitrowa jest słabym chromoforem absorbującym w wyniku wzbudzenia $n \rightarrow \Pi^*$. Dla nitroalkanów maksimum absorpcji leży w pobliżu 280 μm. Natężenie pasm jest niewielkie — współczynnik ekstynkcji ε_{max} zawiera się w granicach 15÷24. Pasma przejść $n \rightarrow \Pi^*$ w nitroalkanach nie mają struktury oscylacyjnej nawet w niepolarnych rozpuszczalnikach. W rozpuszczalnikach polarnych ulegają one niewielkiemu przesunięciu hipsochromowemu. Dla nitrobenzenu i niektórych innych aromatycznych związków nitrowych nie obserwuje się oddzielnych pasm przejść $n \rightarrow \Pi^*$, są one nakrywane przez silne pasma absorpcyjne związane z przejściami $\Pi \rightarrow \Pi^*$. Obecność grupy nitrowej powoduje natomiast wzmocnienie i batochromowe przesunięcie pasm absorpcji układu aromatycznego. Dla nitrobenzenu wartości λ_{max} i ε_{max} wynoszą: 252, 10^4; 280, 10^3; 330, 125 (w heksanie). Nagromadzenie grup nitrowych w cząsteczce powoduje dalsze przesunięcie pasma $n \rightarrow \Pi^*$ aż do zakresu widzialnego [7, 12, 14].

Widma IR. Obecność grup nitrowych można łatwo rozpoznać na podstawie bardzo silnych pasm absorpcji w zakresach 1661÷1499 cm^{-1} oraz 1389÷1260 cm^{-1}, odpowiadających asymetrycznym i symetrycznym drganiom grupy NO_2. W aromatycznych związkach nitrowych odpowiednie częstości drgań leżą w zakresach 1550÷1490 i 1360÷1344 cm^{-1}. Czasami pasma absorpcyjne grupy nitrowej mają postać dubletów, co jest zazwyczaj związane z efektami sterycznymi lub udziałem grupy nitrowej w wiązaniu wodorowym. Ponadto w nitroarenach obserwuje się

silne pasma drgań walencyjnych wiązania C—N, położone w pobliżu 870 cm^{-1}. W szeregu związków aromatycznych pasma drgań deformacyjnych grupy NO_2 (890÷835 cm^{-1}) przeszkadzają w analizie drgań wiązań C—H, charakterystycznych dla sposobu podstawienia pierścienia [12, 14].

Dla alkilowych pochodnych częstości drgań walencyjnych grupy nitrowej zawarte są w zakresach 1580÷1550 cm^{-1} (drgania asymetryczne) i 1379÷1368 cm^{-1} (drgania symetryczne). W trzeciorzędowych związkach nitrowych obserwuje się znaczne obniżenie obu częstości do 1545÷1535 cm^{-1} i 1358÷1342 cm^{-1}. Sprzężenie grupy nitrowej z wiązaniem podwójnym prowadzi do obniżenia obu częstości. Obecność większej liczby grup nitrowych w cząsteczce jest odzwierciedlana w widmie różnie, w zależności od ich względnego usytuowania. W nitroalkanach, w których grupy nitrowe znajdują się przy różnych atomach węgla nie obserwuje się istotnych zmian w widmach. W *gem*-dinitro- i *gem*-trinitroalkanach pasma absorpcyjne, zarówno symetrycznych (γ_s) jak i asymetrycznych (γ_{as}) drgań walencyjnych grupy NO_2, są przesunięte, przy tym każdy typ związków charakteryzuje się własną wielkością różnicy częstości obu pasm $\Delta\gamma = \gamma_{as} - \gamma_s$. Dla mononitrozwiązków wynosi ona 182 cm^{-1}, *gem*-dinitrozwiązków — 248 cm^{-1}, i dla *gem*-trinitroalkanów — 298 cm^{-1} [12,13]. Charakterystyczne pasma absorpcyjne związków C-nitrowych podano w tablicy 3.1 [14].

Tablica 3.1

Częstości drgań walencyjnych grupy nitrowej w nitrowęglowodorach

Grupa	γ_{as} [cm^{-1}]	γ_s [cm^{-1}]
—C—NO_2 I rzęd.	1554 ± 6	1382 ± 6
—C—NO_2 II rzęd.	1550 ± 3	1370 ± 4
—C—NO_2 III rzęd.	1539 ± 5	1349 ± 5
—$C(NO_2)_2$	1575 ± 12	1332 ± 5
—$C(NO_2)_3$	1600 ± 3	1302 ± 5
—C=C–NO_2	1525 ± 25	1325 ± 25
$ArNO_2$	1515 ± 15	1350 ± 20
CCl_3NO_2	1625	1311

Widma ¹H NMR. Grupa nitrowa wywiera silne działanie odsłaniające: sygnał CH_3 w nitrometanie leży przy δ = 5,72 ppm, a w wyższych nitroalkanach multiplety grup $-CH_2-NO_2$ i $CH-NO_2$ pojawiają się przy δ = 5,6 i 5,3 ppm. Przesunięcia chemiczne w połączeniu z budową multipletów pozwalają na bliższe określenie struktury nitroalkanu. Odsłaniający wpływ grupy NO_2 jest również widoczny w aromatycznych związkach nitrowych, gdzie protony *orto*, *meta* i *para* względem grupy NO_2 mają różne przesunięcie chemiczne δ (*orto* — 0,92 ppm, *meta* — 0,21 ppm, *para* — 0,33 ppm). Sprzężenia nierównocennych protonów dają jednak złożoną budowę multipletów, niemożliwą do analizy w przybliżeniu pierwszego rzędu [7].

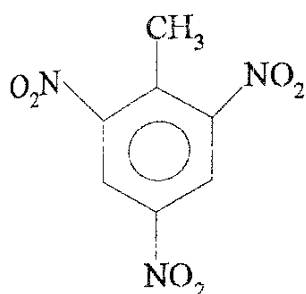
Widma masowe. Pasmo jonu molekularnego nitroalkanów powyżej nitroetanu jest niedostrzegalne. Obecność grupy nitrowej można rozpoznać na podstawie pasm NO_2^+ (m/e = 46) i NO^+ (m/e = 30), ale szczegółowa identyfikacja nitroalkanów jest trudna lub niemożliwa. W widmach aromatycznych związków nitrowych pasma jonów molekularnych są silne, podobnie jak pasma M — 46 (odłączenie grupy NO_2) i M — 30 (odłączenie NO). Wartość identyfikacyjną ma też pasmo jonu NO^+, natomiast jon NO_2^+ nie występuje. Pierścień benzenowy rozpoznajemy na podstawie pasm 39, 50, 51 i 77 [7, 11].

Właściwości wybuchowe. Nitrowe pochodne węglowodorów aromatycznych z powodu korzystnych właściwości, względnej łatwości ich syntezy i szerokiej bazy surowcowej mają duże znaczenie jako materiały wybuchowe. Właściwości wybuchowe posiadają już niektóre pochodne dinitrowe, ale w roli indywidualnych materiałów wybuchowych stosuje się głównie pochodne trinitrowe. Związki te charakteryzują się małą wrażliwością na bodźce mechaniczne, dużą trwałością chemiczną i zadowalającymi parametrami detonacyjnymi. Zwiększenie ilości grup nitrowych w cząsteczce prowadzi do podwyższenia parametrów detonacyjnych. Jednocześnie wprowadzenie każdej następnej grupy nitrowej jest coraz trudniejsze, a ponadto są one słabiej związane z pierścieniem aromatycznym. Z tego powodu związki tetra-, penta- i heksanitrowe są zbyt reaktywne i wrażliwe na bodźce mechaniczne oraz mało stabilne termicznie. Te niekorzystne właściwości sprawiają, że heksanitrobenzen (HNB), pomimo niezwykle wysokich parametrów detonacyjnych, nie jest produkowany na skalę przemysłową.

W grupie nitroalkanów wyraźnie zaznaczone właściwości wybuchowe posiadają mononitrowe pochodne niskocząsteczkowych alkanów oraz charakteryzujące się korzystnym bilansem tlenowym pochodne polinitrowe wyższych alkanów. Pochodne mononitrowe stosowane są jako komponenty

paliw rakietowych, a także jako substraty wielu syntez organicznych, w tym syntez prowadzących do materiałów wybuchowych.

3.1.1. 2,4,6-Trinitrotoluen (trotyl, sym-trinitrotoluen, α-trinitrotoluen, TNT)





2,4,6-Trinitrotoluen jest podstawowym materiałem wybuchowym, powszechnie stosowanym w wojsku i w górnictwie. O jego popularności zadecydowały przede wszystkim wysoka trwałość i mała wrażliwość na bodźce mechaniczne, a dodatkowo dostępne surowce i stosunkowo prosta technologia produkcji.

Właściwości fizyczne. α-Trinitrotoluen krystalizowany ma postać żółtawych igieł lub słupków o temperaturze topnienia 80,8°C. Produkt techniczny występuje w formie łuskowanej lub granulowanej. Gęstość TNT wynosi 1,66 g/cm^3, a w temperaturze 82°C, w stanie stopionym — 1,47 g/cm^3. Praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie (0,15% w temp. 100°C). Dobrze rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych, z których najlepsze to: aceton, benzen i toluen, słabo w eterze dietylowym i dwusiarczku węgla, natomiast w znacznym stopniu w kwasach: siarkowym i azotowym.

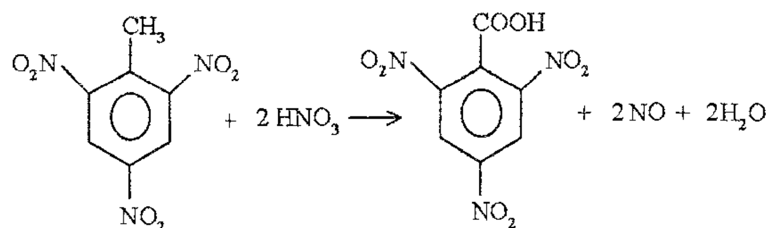
Właściwości wybuchowe. Ciepło wybuchu wynosi 4522 kJ/kg, ciepło tworzenia — 184,8 kJ/kg, objętość gazowych produktów — 730 dm^3/kg. Próba w bloku ołowianym — 285 cm^3, temperatura pobudzenia 290÷300°C, prędkość detonacji 6,9 km/s przy gęstości 1,6 g/cm^3 i 7,0 km/s przy gęstości 1,62 g/cm^3. Kruszność w próbie Hessa 16 mm. Wrażliwość na uderzenie 4÷8% (przy masie młota 10 kg i wysokości spadku 25 cm).

Tablica 3.2

Rozpuszczalność TNT [g] w różnych rozpuszczalnikach [100g]

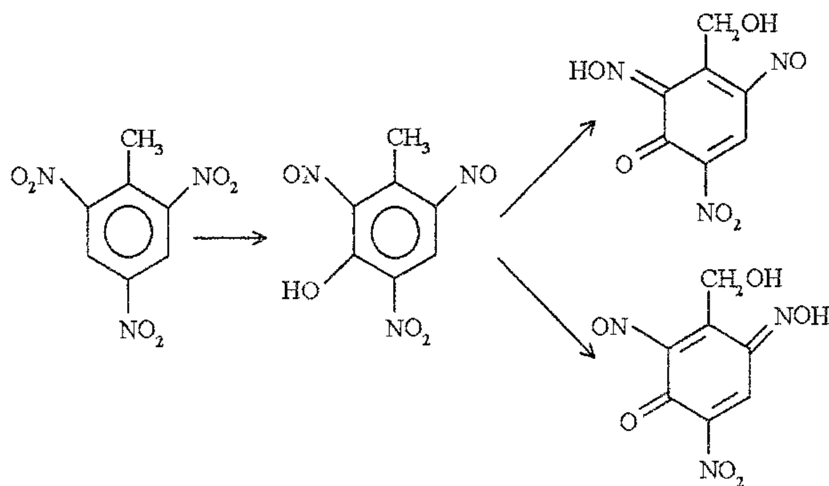
Temperatura [°C] / Rozpuszczalnik	0	15	30	45	70	75
Aceton	57	92	156	279	—	—
Benzen	13	50	113	225	1024	2028
Toluen	28	45	84	163	826	1655
Etanol 95 %	0,65	1,07	1,8	3,7	15,15	19,50
Chloroform	6	15	32,5	101	—	—
Disiarczek węgla	—	0,4	—	2,7	—	—

Właściwości chemiczne trotylu. TNT jest nitrozwiązkiem o niskiej reaktywności. Nie reaguje z metalami, ze stężonymi kwasami oraz z niektórymi utleniaczami (NH_4NO_3). Dopiero długotrwałe działanie kwasu azotowego w temperaturze powyżej 100°C powoduje utlenianie trotylu do kwasu trinitrobenzoesowego



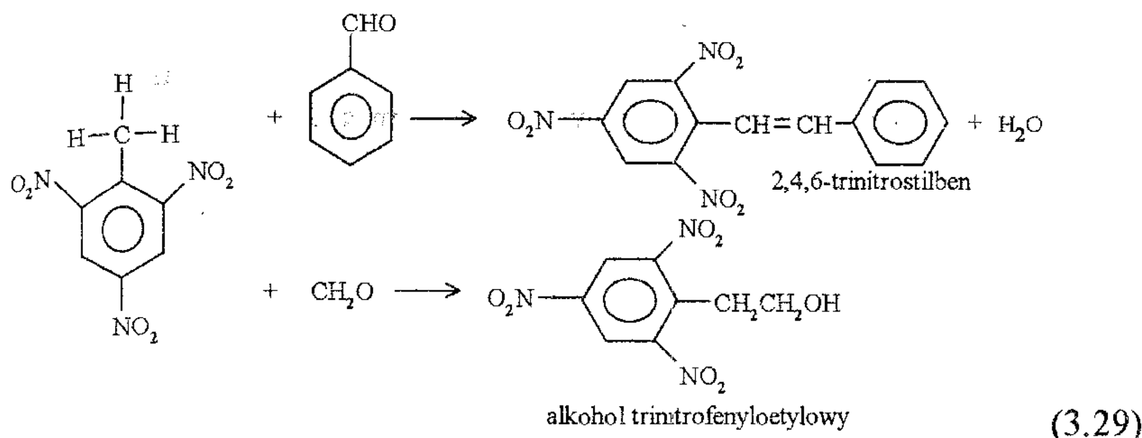
(3.27)

Jak większość nitrozwiązków trotyl jest wrażliwy na alkalia. Łatwo wchodzi w reakcje z wodnymi lub alkoholowymi roztworami wodorotlenków I grupy, amoniakiem, aminami. Powstałe czerwono-brunatne rozpuszczalne w wodzie produkty o złożonej budowie wykazują o wiele wyższą wrażliwość na bodźce mechaniczne i cieplne niż sam trotyl. Pod wpływem światła trotyl ciemnieje (ale tylko w warstwie powierzchniowej) i obniża się jego temperatura topnienia. Następuje fotoizomeryzacja polegająca na przemieszczaniu się tlenu z grup nitrowych i tworzeniu chinoksymów i nitrozofenoli



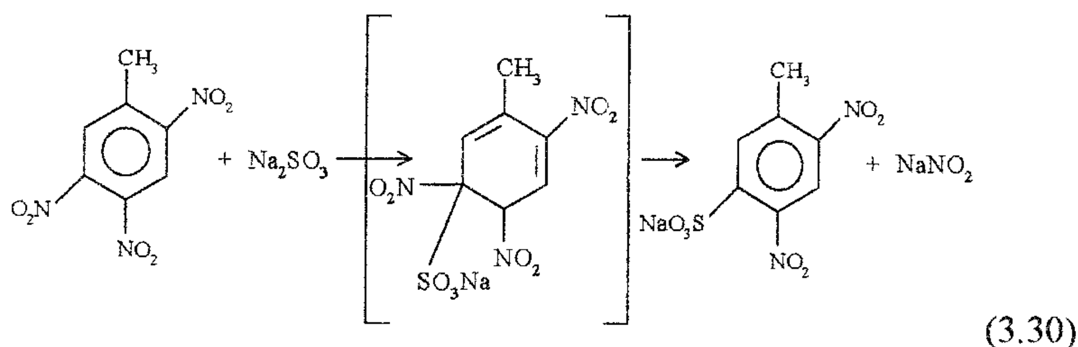
(3.28)

Wodory grupy metylowej TNT pod wpływem trzech grup nitrowych w pozycjach *orto* i *para* są silnie zaktywowane — mają charakter kwasowy, dzięki czemu w alkoholowym środowisku reagują z aldehydami tworząc następujące związki



(3.29)

Bardzo ważna dla praktyki przemysłowej jest reakcja trotylu i niesymetrycznych trinitrotoluenów z wodnym roztworem Na_2SO_3. Już w temperaturze pokojowej tworzą się w nim rozpuszczalne sole sodowe kwasów dinitrotoluenosulfonowych, przy czym niesymetryczne trinitrotolueny reagują znacznie szybciej i łatwiej niż α-TNT. Dzięki temu, zakładając niewielkie straty głównego produktu, można w prosty sposób usunąć pozostałe izomery



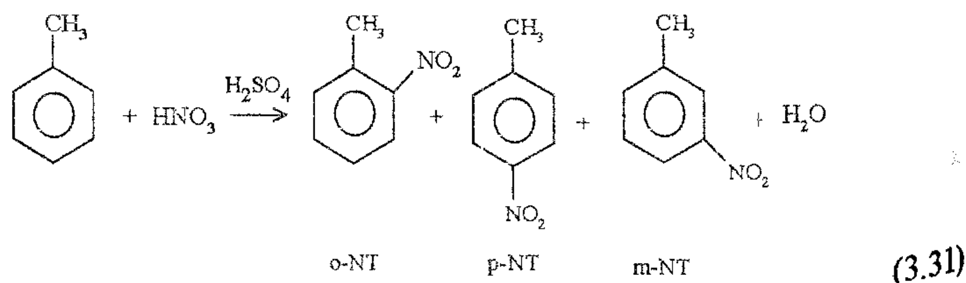
(3.30)

Na powyższej reakcji opiera się metoda oczyszczania trotylu zwana „siarczynowaniem". Produkt końcowy nitrowania toluenu mieszaniną nitrującą zawiera około 5% niesymetrycznych izomerów. We współczesnych zakładach produkcyjnych „siarczynowanie" trotylu prowadzi się w podwyższonej temperaturze (ok. 80°C) przy stężeniu Na_2SO_3 około 2%. Przemywanie gorącym roztworem wodnym stopionego w tych warunkach trotylu wykonuje się w kolumnowych płuczkach połączonych z separatorami w kilkuczłonowe baterie o ciągłym działaniu. W kolumnach stosuje się zasadę współprądu strumieni, a w separatorach przeciwprądu. Dzięki temu proces realizuje się przy minimalnych stratach produktu i przy najniższym zużyciu wody. Mimo to w czasie „siarczynowania", oprócz niesymetrycznych izomerów TNT traci się

również ok. 2,5% α-TNT. Oczyszczony trotyl wymaga wysuszenia i zestalenia. Suszenie odbywa się w zamkniętych aparatach podgrzewanych przeponowo parą i przedmuchiwanych gorącym sprężonym powietrzem, które przechodząc przez warstwę stopionego TNT powoduje odparowanie wody. Wysuszony trotyl poddaje się najczęściej łuskowaniu, które polega na zeskrobaniu specjalnym nożem cieniutkiej warstwy trotylu, zastygłego na powierzchni chłodzonego od wewnątrz bębna, obracającego się powoli w stopionym materiale. W niektórych przypadkach wytwarza się trotyl w postaci granulowanej. Do granulowania stosuje się stopiony TNT (nie musi być suszony), który wlewa się cienkim strumieniem do intensywnie mieszanej zimnej wody. Powstałe granulki odsącza się i suszy w podwyższonej temperaturze. Oczyszczanie przez siarczynowanie ma jednak wady, do których należy zaliczyć stratę kilku procent produktu i wytworzenie znacznych ilości toksycznych ścieków. Dlatego niekiedy stosuje się fizyczne metody oczyszczania trotylu polegające na krystalizacji α-TNT z odpowiedniego rozpuszczalnika. Po odsączeniu i przemyciu krystalizowany trotyl stosuje się najczęściej do prasowania ładunków wtórnych spłonek detonujących.

Otrzymywanie. Trotyl otrzymuje się w wyniku kilkuetapowego nitrowania toluenu. Do nitrowania w kolejnych stadiach stosuje się mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego o różnym stężeniu i wzajemnym stosunku wagowym. W zależności od warunków I etapu, jako rezultat końcowy otrzymuje się mieszaninę trinitrotoluenów zawierającą ok. 95% α-trinitrotoluenu i różne ilości niesymetrycznych izomerów di- i trinitrotoluenów stanowiących zanieczyszczenie.

Mononitrotolueny



(3.31)

Obecność grupy metylowej w pierścieniu benzenowym powoduje uprzywilejowanie miejsc *orto* i *para* w procesie podstawiania grupami nitrowymi. W efekcie izomer *meta* powstaje w niewielkich ilościach,

a izomeru *orto* jest najwięcej. Procentowy skład izomerów może się zmieniać wraz z temperaturą procesu (tablica 3.3).

Tablica 3.3

Zawartość [%] izomerów mononitrotoluenu w produkcie nitrowania toluenu, w różnych temperaturach [23]

Izomery mononitrotoluenu	60°C	30-50°C	20°C	0°C	-30°C
Orto	59,6	59,2	59,0	58,0	57,2
Para	35,3	36,1	36,9	38,1	39,3
Meta	5,1	4,7	4,1	3,9	3,5

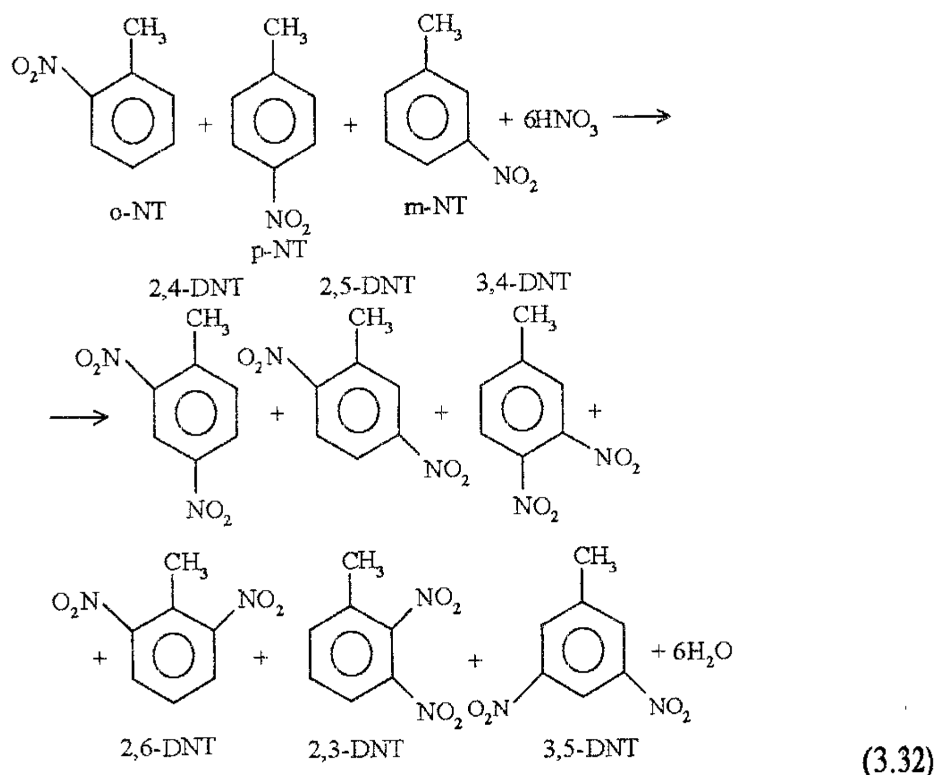
Do nitrowania w I etapie stosuje się mieszaninę nitrującą o składzie: HNO_3 — 48÷62%; H_2SO_4 — 47÷21%; H_2O — 5÷17%. Produkt techniczny stanowi mieszaninę o temperaturze krzepnięcia −16°C, której do dalszego nitrowania nie rozdziela się. Jeżeli zachodzi konieczność rozdziału izomerów do innych zastosowań, to przy ich wyizolowaniu wykorzystuje się różnice w temperaturach topnienia i wrzenia poszczególnych izomerów (tablica 3.4).

Tablica 3.4

Niektóre fizyczne właściwości izomerów mononitrotoluenów [23]

Izomer mononitrotoluenu	o-NT	p-NT	m-NT
Temperatura krzepnięcia [°C]	−4,1	52	16
Temperatura wrzenia [°C]	222	238	230
Gęstość w 20°C [g/cm³]	1,163	1,120	1,168

Mononitrotolueny nie mają wybuchowych właściwości, niekiedy używa się ich do flegmatyzacji MW o szczególnie dużej wrażliwości. Przede wszystkim stanowią surowiec do otrzymywania barwników (po zredukowaniu do amin).



(3.32)

W drugim etapie nitrowania stosuje się mieszaninę nitrującą o mniejszej zawartości kwasu azotowego, lecz bardziej stężoną — zawierającą mniej wody. Również temperatura procesu jest wyższa (90°C). Głównym produktem nitrowania jest mieszanina 2,4- i 2,6- dinitrotoluenów. Pozostałe izomery stanowią niecałe 5% ogólnej ilości produktu. Zawartość poszczególnych izomerów i ich temperatury krzepnięcia, jako produkt nitrowania technicznej mieszaniny mononitrotoluenów przedstawiono w tablicy 3.5.

Tablica 3.5

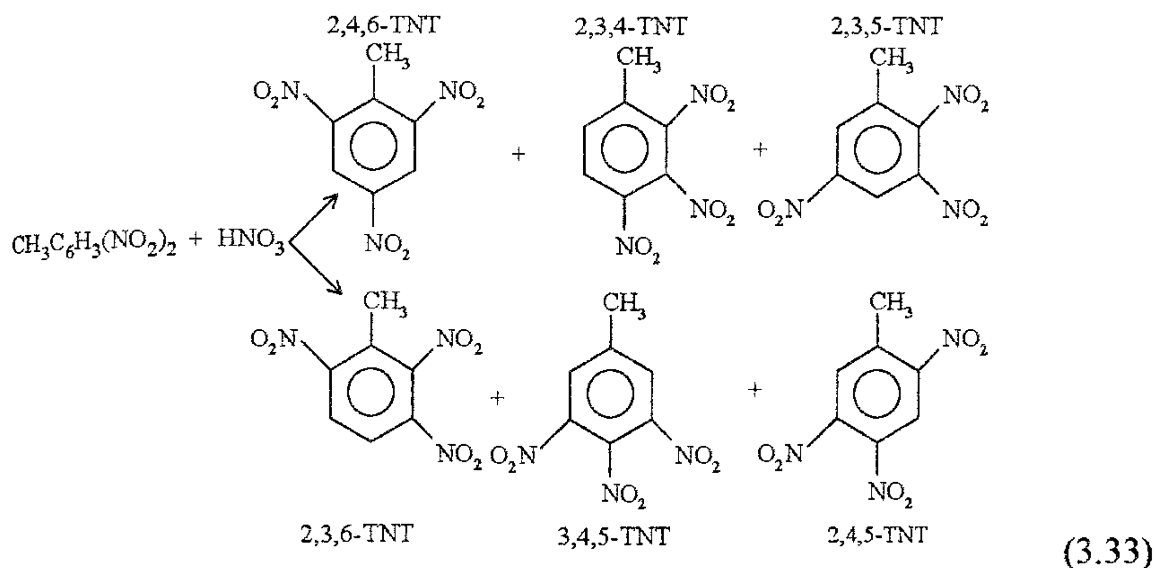
Zawartość dinitrotoluenów i ich temperatury krzepnięcia w produkcie nitrowania technicznego mononitrotoluenu[23]

Izomery DNT	2,4-	2,6-	2,5-	2,3-	3,4-	3,5-
Zawartość [%]	75,6	15,7	0,61	1,44	2,57	0,08
Temperatura krzepnięcia [°C]	71,0	65,5	52,5	63,0	60,0	91,0

Wszystkie izomery dinitrotoluenów wykazują właściwości wybuchowe, ale ze względu na małą zdolność pobudzenia do detonacji rzadko są stoso-

wane jako samodzielny MW. W niewielkich ilościach wykorzystuje się je jako flegmatyzatory w operacjach mieszania składników górniczych MW lub jako plastyfikatory w produkcji prochu nitroglicerynowego.

Trinitrotolueny. W wyniku nitrowania mieszaniny dinitrotoluenów otrzymuje się mieszaninę sześciu izomerów trinitrotoluenów



(3.33)

Tablica 3.6

Skład procentowy trinitrotoluenów i ich temperatury krzepnięcia w produkcie nitrowania technicznych dinitrotoluenów[23]

Izomery TNT	2,4,6-	2,3,4-	2,4,5-	2,3,6-	2,3,5-	3,4,5-
Zawartość [%]	95,5	1,3	2,9	0,3	—	—
Temperatura krzepnięcia [°C]	80,8	110,3	102,3	109,8	95,2	132

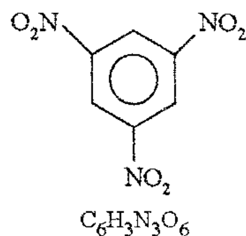
Wprowadzenie trzeciej grupy nitrowej do pierścienia benzenowego zachodzi najtrudniej i dlatego warunki ostatniego etapu nitrowania są najtrudniejsze (temperatura 90÷120°C; skład mieszaniny nitrującej: HNO_3 — 19%; NO_2 — 1%; H_2SO_4 — 80%).

Współczesne metody przemysłowe produkcji TNT zachowały ideę stopniowego nitrowania toluenu, ale obecnie proces nitrowania prowadzi się w sposób ciągły w baterii kilku (6 – 8) nitratorów połączonych z separatorami, przy zachowaniu przeciwprądu surowca organicznego i mieszaniny

nitrującej. Toluen w kolejnych nitratorach poddawany jest działaniu mieszaniny nitrującej pochodzącej z separatora „wyższego stopnia" wzbogacony w kwas azotowy. Powstające w kolejnych aparatach półprodukty (mono-, di- i trinitrotolueny) są oddzielane od kwasu odpadkowego w separatorach i przesyłane do następnego nitratora „wyższego stopnia", pracującego w wyższym zakresie temperatur. Dzięki zastosowaniu ciągłej metody przeciwprądowej ograniczono wielkość aparatów i liczbę personelu obsługi, a także zużycie surowców i ilość kwasu odpadkowego.

Zastosowanie trotylu. W postaci prasowanej α-TNT stosuje się jako detonatory i jako ładunki kruszące w pociskach artyleryjskich odłamkowo-burzących. Z trotylu krystalicznego prasuje się ładunki wtórne spłonek detonujących — graniczny ładunek piorunianu rtęci niezbędny do pobudzenia takiego trotylu wynosi 0,38 g [23]. Do produkcji min i małych bomb lotniczych stosuje się trotyl w postaci stopionej, wlewając go w odpowiednie formy. Szerokie zastosowanie znajdują mieszaniny trotylu stopione z innymi MW (heksogen, oktogen, pentryt). Wykonuje się z nich głównie ładunki kumulacyjne i detonatory, a niekiedy przeznaczone są one także do prasowania (kompozycja B). Duże znaczenie mają również mieszaniny trotylu z azotanem amonu (amatole, saletroty) powszechnie stosowane w górnictwie skalnym.

3.1.2. 1,3,5-Trinitrobenzen (trinitrobenzen,TNB, sym-TNB)

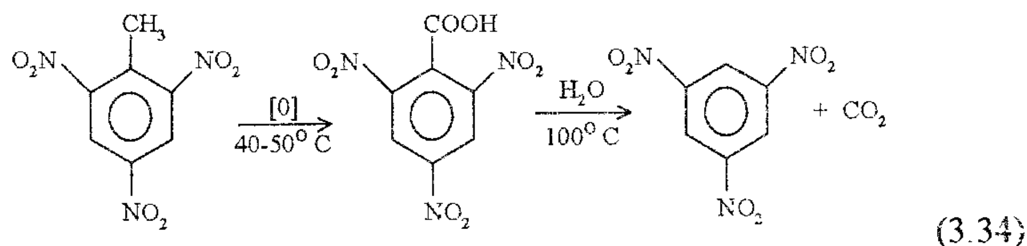


Właściwości fizyczne i wybuchowe. Sym-TNB jest najtrwalszym i najmniej reaktywnym związkiem spośród trzech izomerów TNB. Wszystkie mają postać żółtawych kryształów. Temperatura topnienia 1,3,5-TNB wynosi 122°C, a gęstość — 1,63 g/cm^3 [23]. W wodzie praktycznie nie rozpuszcza się. Dobrymi rozpuszczalnikami TNB są aceton, octan etylu, benzen i pirydyna. Ciepło wybuchu jest wyższe od trotylu i wynosi 4899 kJ/kg, ciepło tworzenia — 96,9 kJ/kg [40]. Objętość właściwa gazowych produktów — 678 dm^3/kg. Zdolność do wykonania pracy w próbie Trauzla (blok ołowiany) — 325 cm^3. Prędkość detonacji — 7,3 km/s przy gęstości — 1,6 g/cm^3. Wrażliwość na uderzenie znacznie wyższa od TNT — wybucha przy spadku 2 kg młota z wysokości 46 cm [5].

Właściwości chemiczne. TNB wykazuje dużą trwałość w środowisku kwaśnym i analogicznie do większości polinitrozwiązków aromatycznych łatwo reaguje z alkaliami tworząc barwne pochodne (tzw. kompleksy Meisenhe-

imera — porównaj wzór (3.24)). Oczyszczanie sym-TNB z niesymetrycznych izomerów polega na wykorzystaniu różnic w sposobie i szybkości reakcji tych izomerów z wodnym roztworem Na_2SO_3. W niesymetrycznych izomerach zachodzi wymiana grupy nitrowej na sulfonową (z utworzeniem soli sodowej) — podobnie jak przy oczyszczaniu trotylu, a 1,3,5-TNB tworzy w tych warunkach związek addycyjny typu $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Na_2SO_3$. Addukt ten w środowisku kwaśnym rozpada się na wyjściowe substraty i na tym opiera się metoda wydzielania sym-TNB z mieszaniny z dinitrobenzenem.

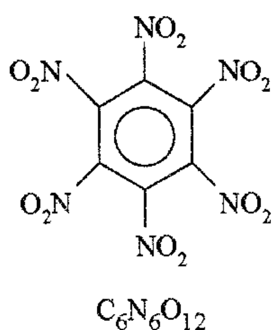
Otrzymywanie i zastosowanie. TNB można otrzymać dwiema metodami. W wyniku trójstopniowego nitrowania benzenu, bądź też na drodze utleniania sym-trinitrowych pochodnych benzenu zawierających jeszcze inne podstawniki w pierścieniu, np. α-trinitrotoluen, chlorek pikrylu (1-chloro-2,4,6-trinitrobenzen), sym-trinitro-m-ksylen (1,3-dimetylo-2,4,6-trinitrobenzen). W praktyce przemysłowej częściej stosuje się drugą metodę, ponieważ stopniowe nitrowanie benzenu pozwala uzyskiwać z dobrą wydajnością jedynie dinitrowe pochodne. Wprowadzenie trzeciej grupy nitrowej wymaga zaostrzenia warunków reakcji (stężenia i zużycia kwasów, temperatury), co prowadzi do spadku wydajności i zagrożenia wybuchowego. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania TNB jest utlenianie α-TNT kwasem chromowym w temperaturze 40÷50°C do kwasu 2,4,6-trinitrobenzoesowego i po wydzieleniu go w dalszym etapie poprzez rozkład we wrzącej wodzie z utworzeniem sym-TNB i dwutlenku węgla



(3.34)

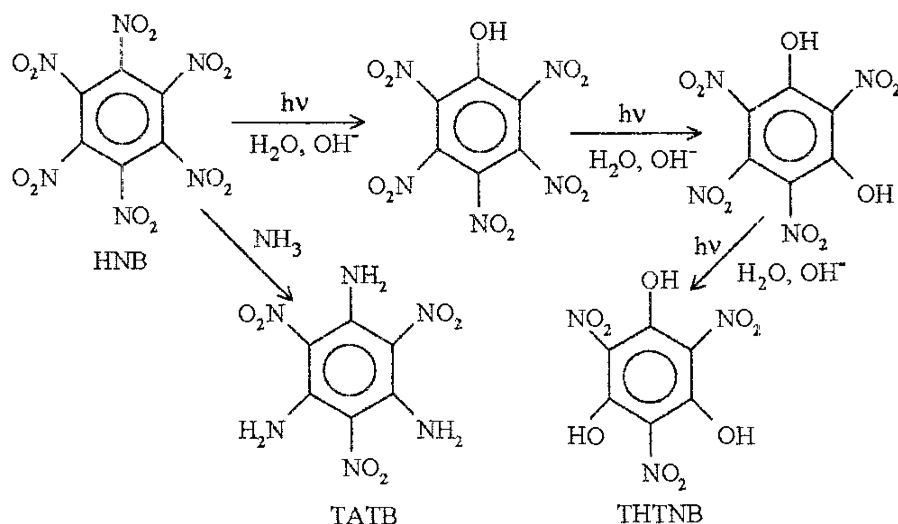
Ze względu na niewielką przewagę parametrów wybuchowych trinitrobenzenu nad trotylem sym-TNB nie znalazł zastosowania jako MW. W przemyśle chemicznym służy jako surowiec do produkcji floroglucyny (sym-trihydroksybenzen).

3.1.3. Heksanitrobenzen (HNB)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Heksanitrobenzen (HNB) jest białą, krystaliczną substancją z lekkim żółtym lub zielonkawym odcieniem, topiącą się w temperaturze 246÷265°C. Gęstość jego kryształów wynosi 2,0 g/cm^3 [5]. Zerowy bilans tlenowy i duża gęstość sprawiają, że HNB charakteryzuje się bardzo wysokimi parametrami detonacyjnymi. Przy gęstości 1,97 g/cm^3 detonuje z prędkością 9340 m/s. Ciśnienie jego detonacji jest równe 42 GPa i jest to najwyższa zarejestrowana wartość ciśnienia detonacji wśród wszystkich znanych materiałów wybuchowych [48]. Kalorymetrycznie wyznaczone ciepło detonacji HNB ma wartość 6920±70 kJ/kg. W produktach detonacji występują głównie dwutlenek węgla (5,88 mola/mol HNB) i azot (2,96 mola N_2/mol HNB) [37].

Poważną wadą HNB jako materiału wybuchowego jest jego niska trwałość. Pod wpływem światła słonecznego, w kontakcie z czynnikami atmosferycznymi (parą wodną), ulega przekształceniu do 1,3,5-trihydroksy-2,4,6-trinitrobenzenu (THTNB). Proces ten jeszcze szybciej przebiega pod wpływem wodnych roztworów wodorotlenku sodowego lub potasowego (w 75°C w ciągu 25 min) [5,10]

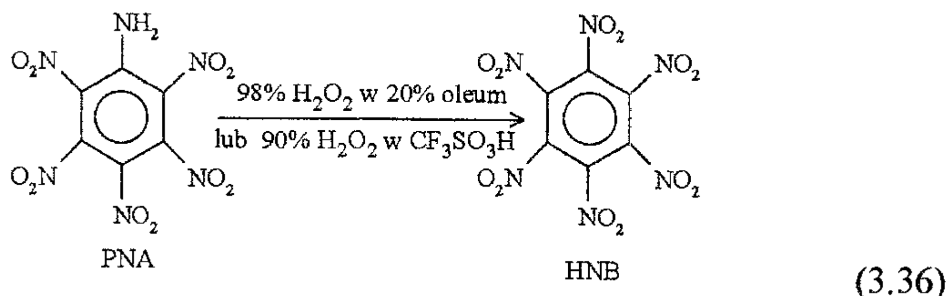


(3.35)

W reakcji z amoniakiem heksanitrobenzen daje symetryczny triaminotrinitrobenzen (TATB).

Otrzymywanie HNB. Związek ten otrzymuje się przez utlenienie pentanitroaniliny (PNA) [10]. Reakcja zachodzi pod wpływem stężonego nadtlenku wodoru (H_2O_2) w środowisku 20% oleum lub w środowisku kwasu triflu-

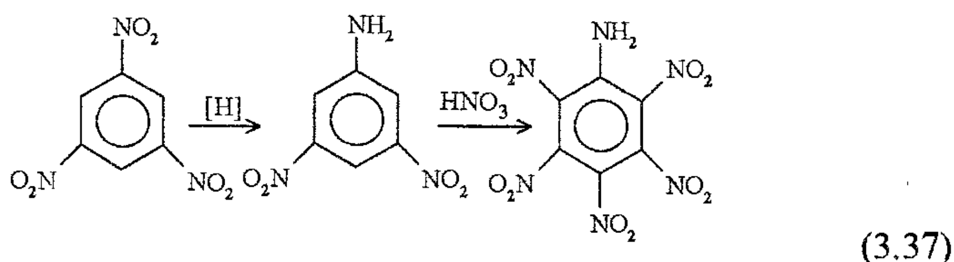
orometanosulfonowego (CF_3-SO_3H). W pierwszym przypadku do roztworu PNA w oleum, ogrzanego do 25÷30°C wprowadza się 98% H_2O_2, natomiast w drugim zalecane jest stosowanie 90% H_2O_2 i prowadzenie reakcji w temperaturze 45÷55°C. Wydajność reakcji wynosi odpowiednio 58% i 90%



(3.36)

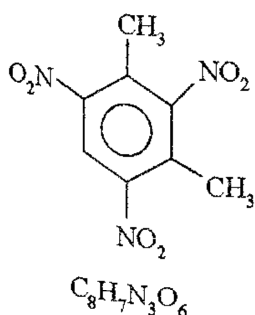
Produkt (HNB) ekstrahuje się z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą dichlorometanu [10].

Wyjściową pentanitroanilinę otrzymuje się z trinitrobenzenu w wyniku następującego łańcucha reakcyjnego [5]



(3.37)

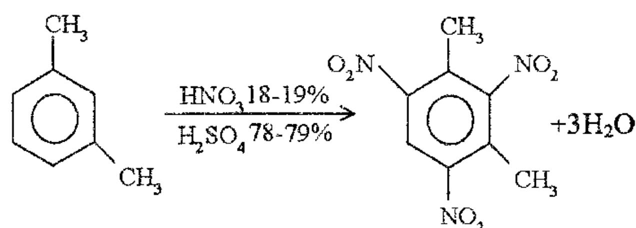
3.1.4. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimetylobenzen (ksylit, 2,4,6-trinitro-m-ksylen)



Właściwości fizyczne i wybuchowe. Ksylit tworzy bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 182°C nierozpuszczalne w wodzie, a w rozpuszczalnikach organicznych w mniejszym stopniu niż trotyl. Stosunkowo dobrze rozpuszcza się w toluenie, anilinie i kwasie octowym. W temperaturze 100°C zaczyna sublimować i dzięki temu można go oczyścić ogrzewając poniżej temperatury topnienia (150÷170°C). Gęstość kryształów wynosi 1,65 g/cm^3, a gęstość usypowa — 0,6 g/cm^3. Ciepło wybuchu — 3664 kJ/kg, a objętość właściwa gazowych produktów —

856 dm^3/kg. Ciepło tworzenia –334,2 kJ/kg, temperatura pobudzenia – 330°C. Wrażliwość na uderzenie jest wyższa niż trotylu. Prędkość detonacji wynosi 6,6 km/s przy gęstości 1,51 g/cm^3. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym — 270 cm^3.

Otrzymywanie i zastosowanie. Ksylit otrzymuje się w wyniku nitrowania jedno-, dwu- lub trójstopniowego m-ksylenu. Wybór metody wiąże się z różnym zużyciem surowców i czasem trwania procesu, a w ostatecznym bilansie z różnymi kosztami. Zaletą jednostopniowego nitrowania jest duża wydajność produktu, wadą duże zużycie kwasów

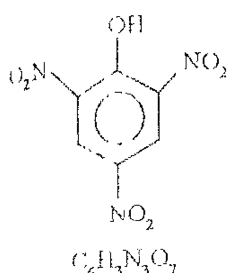


(3.38)

Proces nitrowania prowadzi się przez około 6 godzin podnosząc stopniowo jego temperaturę. Rozpoczynając wlewanie ksylenu do mieszaniny nitrującej zachowuje się temperaturę na poziomie 30÷40°C, natomiast pod koniec podnosi się ją do 65÷70°C, a po wlaniu utrzymuje się na poziomie 90°C do czasu zaprzestania wydzielania się gazów i zaniku piany. Gdy reakcja uspokoi się, zawartość nitratora podgrzewa się jeszcze przez godzinę w temperaturze 105°C. Po ochłodzeniu produkt filtruje się i po oddzieleniu odpadkowego kwasu wielokrotnie przemywa zimną i gorącą (ok. 85°C) wodą.

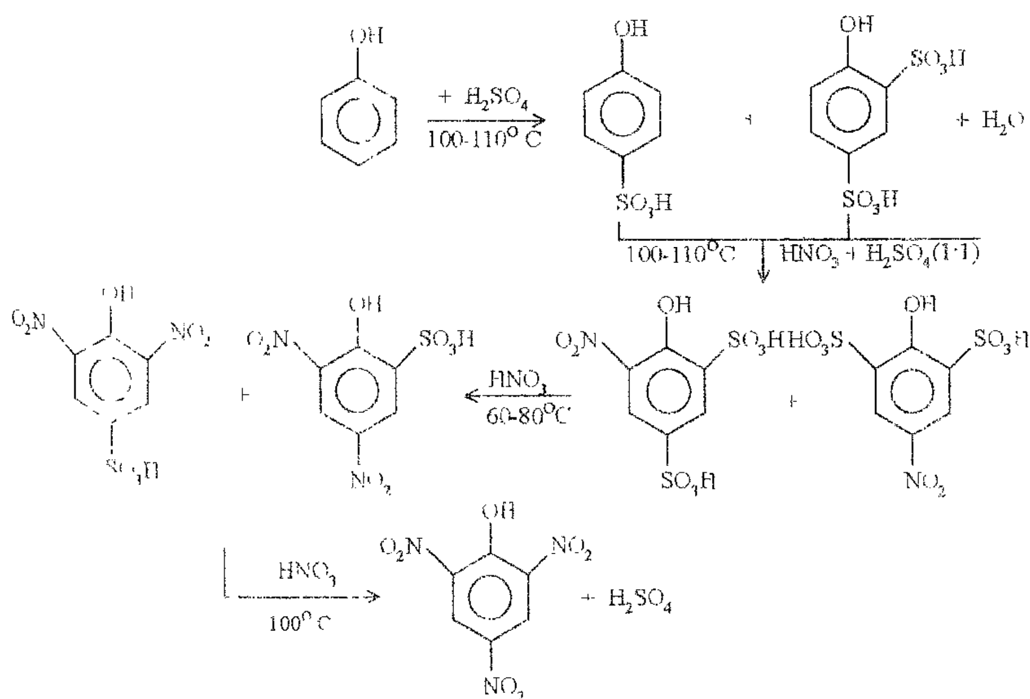
Ksylit podobnie jak trotyl reaguje z alkoholowymi roztworami alkaliów, ale w odróżnieniu od niego nie wchodzi w reakcję z amoniakiem. Może być oczyszczany metodą siarczynowania, bo roztwór siarczynu sodu na niego nie działa. Obecnie ksylit nie jest stosowany jako MW. Znaczne ilości były produkowane na początku obecnego stulecia, nawet w okresie międzywojennym. Używano go głównie w mieszaninach z azotanem amonu w stosunku odpowiednio (18/82) do napełniania min i ręcznych granatów. Mieszaniny o podobnym składzie (12/88) stosowane były jako górniczy MW.

3.1.5. 1-Hydroksy-2,4,6-trinitrobenzen (kwas pikrynowy, trinitrofenol, melinit, szimoza,TNF)



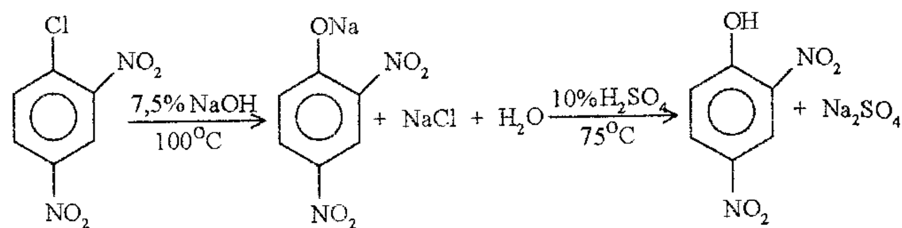
Właściwości fizyczne i wybuchowe [5, 23]. Kwas pikrynowy tworzy bezbarwne lub żółte kryształy igłowe albo płytkowe o temperaturze topnienia 122,5°C i gęstości 1,77 g/cm^3. W stanie stopionym (124°C) gęstość wynosi 1,58 g/cm^3. Rozpuszczalny w wielu organicznych rozpuszczalnikach, acetonie, alkoholu metylowym, chloroformie, glicerynie, eterze dietylowym, benzenie, toluenie. Rozpuszczalność w wodzie w zakresie temperatur 20÷100°C wynosi odpowiednio 1,1÷6,75% [23]. Ciepło wybuchu — 4522 kJ/kg, objętość właściwa gazowych produktów — 800 dm^3/kg, ciepło tworzenia –843,8 kJ/kg. Prędkość detonacji 7.35 km/s przy gęstości 1,71 g/cm^3. Zdolność do wykonania pracy w próbie Trauzla 315 cm^3. Kruszność określona metodą Hessa — 16 mm. Wrażliwość na uderzenie wyższa od trotylu (wybucha przy spadku młota o masie 2 kg z wysokości 80 cm). Temperatura pobudzenia 300÷310°C [5].

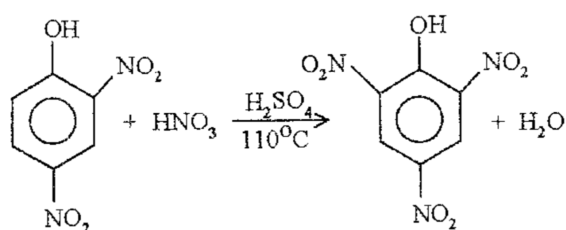
Otrzymywanie i właściwości chemiczne. Obecność grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym pozwala otrzymać pochodne jednonitrowe już w temperaturze pokojowej i przy użyciu rozcieńczonego kwasu, ale dalsze nitrowanie jest utrudnione ze względu na łatwość utleniania grupy wodorotlenowej. Kwas pikrynowy otrzymuje się najczęściej przez nitrowanie fenolu, uprzednio poddanego sulfonowaniu. Przebieg reakcji jest następujący



(3.39)

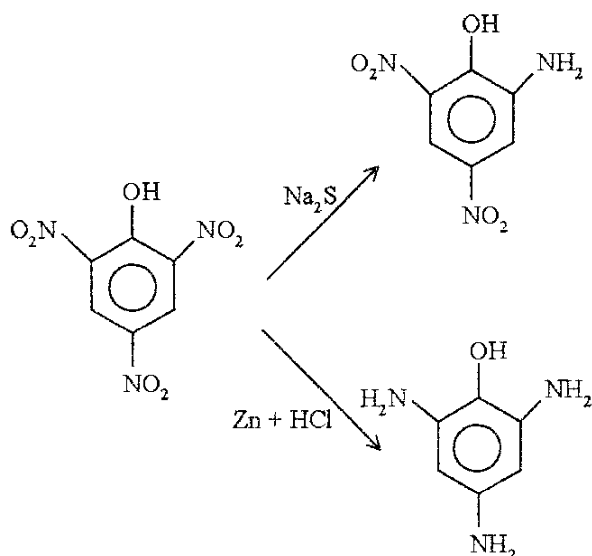
Inną metodą otrzymywania sym-trinitrofenolu jest podstawienie chloru grupą hydroksylową w 1-chlorodinitrobenzenie i donitrowanie otrzymanego dinitrofenolu do kwasu pikrynowego. Proces przebiega według poniższych reakcji





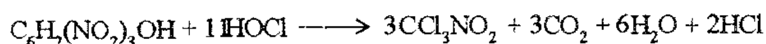
(3.40)

TNF wykazuje silne własności kwasowe. W obecności wilgoci reaguje ze wszystkimi metalami tworząc sole (pikryniany). Z tlenkami i węglanami metali reakcje te zachodzą jeszcze łatwiej. Wszystkie pikryniany są krystalicznymi substancjami wykazującymi znacznie wyższą wrażliwość na bodźce mechaniczne niż kwas pikrynowy. Szczególnie wysoką wrażliwością charakteryzują się pikryniany ołowiu, srebra i żelaza. Wrażliwość pikrynianu ołowiu jest zbliżona do wrażliwości azydku ołowiu. Najmniejszą wrażliwość wykazują pikryniany sodu i amonu. TNF tworzy pikryniany również z aminami. Niektóre z nich są bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie i mogą służyć do ilościowego oznaczania kwasu pikrynowego np. pikrynian chinoliny — $C_9H_8N \cdot HO(NO_2)_3C_6H_2$. Kwas pikrynowy nie jest odporny na działanie środków utleniających. Gotowany z kwasem azotowym rozkłada się dając kwas szczawiowy, a wobec nadsiarczanu amonu powstaje dwutlenek węgla, kwas azotowy i cyjanowodór. Ogrzewany ze stężonym roztworem NaOH również rozkłada się całkowicie dając w produktach amoniak, cyjanowodór i kwas azotawy. Pod wpływem łagodnych środków redukujących powstaje kwas pikraminowy, a energiczniejsze warunki prowadzą do utworzenia triaminofenolu



(3.41)

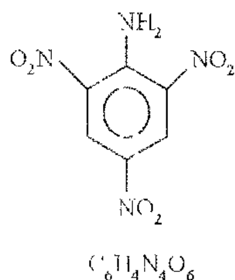
Działając na kwas pikrynowy podchlorynami, chlorem, wodą królewską lub chloranem potasu otrzymuje się chloropikrynę (trichloronitrometan) — dawniej stosowaną jako bojowy środek trujący, a obecnie do syntezy barwników i środków chwastobójczych



$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 11HOCl \longrightarrow 3CCl_3NO_2 + 3CO_2 + 6H_2O + 2HCl \qquad (3.42)$$

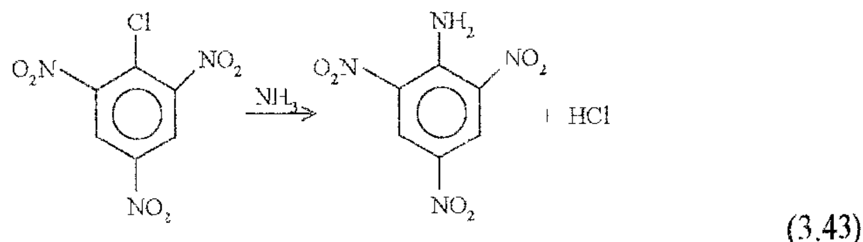
Kwas pikrynowy pali się kopcącym płomieniem ulegając przedtem stopieniu. Zetknięcie palącego się stopionego TNF z metalami lub spalanie substancji zawierającej pikryniany metali często prowadzi do wybuchu. TNF do czasu pierwszej wojny światowej był popularnym MW stosowanym do elaboracji pocisków, zwłaszcza w mieszaninach z takimi nitrozwiązkami jak: dinitrotoluen, trotyl, trinitroksylen. Dopiero stwierdzenie w wyniku badań tworzenia z metalami niebezpiecznych pikrynianów spowodowało ograniczenie zainteresowania kwasem pikrynowym jako samodzielnym MW, a opanowanie przemysłowych metod produkcji o wiele bardziej bezpiecznego trotylu całkowicie wyeliminowało jego użycie. Obecnie kwas pikrynowy nie jest stosowany. Ma znaczenie jedynie historyczne i niekiedy wykorzystywany jest w badaniach porównawczych jako poziom odniesienia właściwości danego MW.

3.1.6. 1-Amino-2,4,6-trinitrobenzen (pikramid, sym-trinitroanilina, TNA)



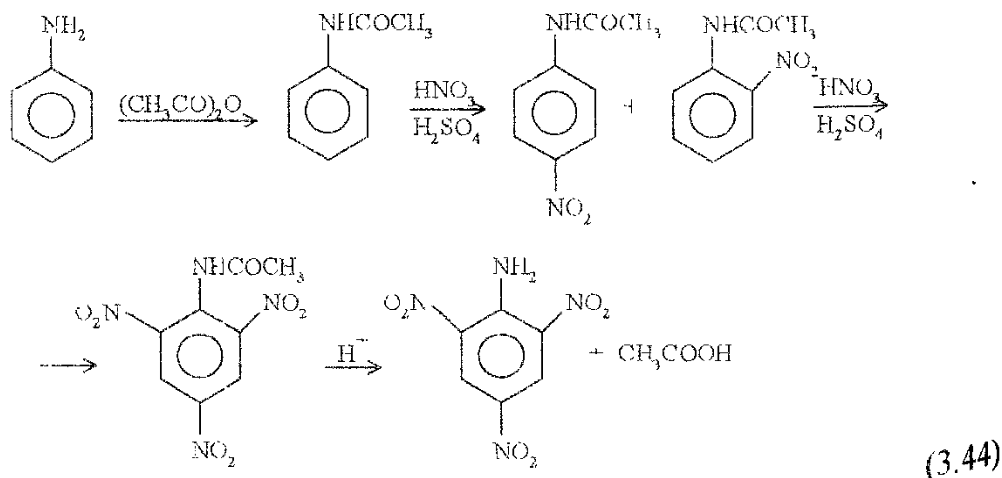
Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Pikramid tworzony pomarańczowe kryształy o temperaturze topnienia 192÷195°C [5]. Łatwo rozpuszczalny w acetonie i benzenie, a słabo w alkoholu i eterze etylowym. Gęstość — 1,76 g/cm^3. Ciepło wybuchu — 4480 kJ/kg. Ciepło tworzenia — -250 kJ/kg. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym 310 cm^3. Prędkość detonacji 7,3 km/s przy gęstości 1,72 g/cm^3. Objętość właściwa gazowych produktów 630 dm^3, temperatura pobudzenia 346°C.

Otrzymywanie. Pikramid można otrzymać przez podstawienie chloru grupą aminową podczas reakcji chlorku pikrylu z amoniakiem



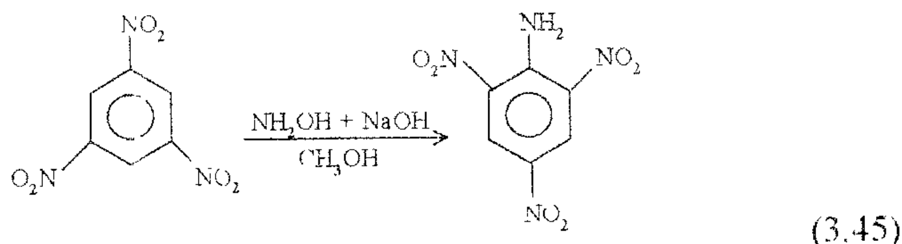
(3.43)

Inna metoda otrzymywania polega na nitrowaniu aniliny zabezpieczonej przez acetylowanie

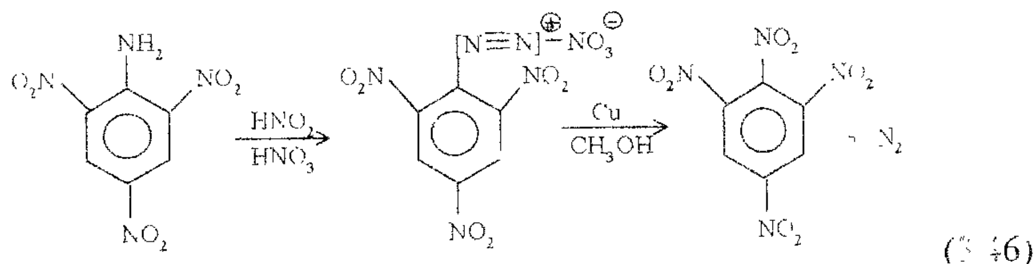


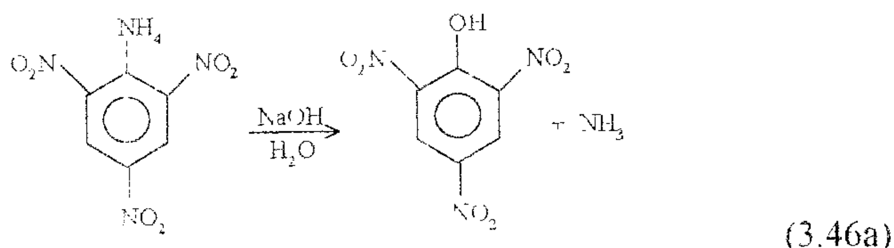
(3.44)

Jeszcze innym sposobem otrzymania pikramidu jest reakcja TNB z hydroksyloaminą

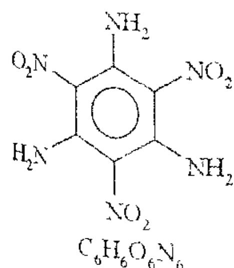


Zastosowanie. TNA nie ma praktycznego znaczenia jako MW. Można z niej otrzymać tetranitrobenzen na drodze dwuazowania TNA i hydrolizy otrzymanej soli lub kwas pikrynowy, podczas gotowania w roztworze wodorotlenku sodu





3.1.7. 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB)

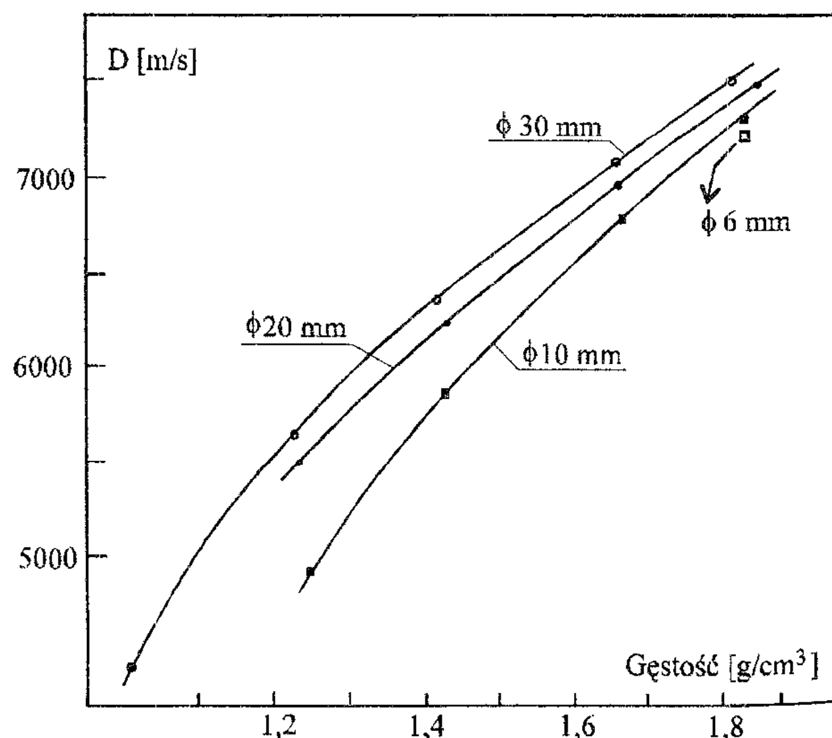


Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) jest żółto-brunatną, krystaliczną substancją topiącą się z rozkładem w temperaturze 350÷360°C. Gęstość jego kryształów wynosi 1,94 g/cm^3. TATB słabo rozpuszcza się w nitrobenzenie, bezwodniku octowym i anilinie. W innych rozpuszczalnikach organicznych jest praktycznie nierozpuszczalny [5, 10]. TATB jest substancją stabilną i odporną termicznie, charakteryzującą się wyjątkowo małą wrażliwością na bodźce mechaniczne. Stugramowa próbka tego materiału wybuchowego nie ulega zainicjowaniu po spadku na nią odważnika o masie 30 kg z wysokości 4 m [34]. Pobudzenie do detonacji ładunku TATB o gęstości 1,8 g/cm^3 wymaga uderzenia go cienką płytką (250 μm) o średnicy 25 mm napędzoną do prędkości ok. 3000 m/s [35, 36]. Wyznaczona na tej podstawie krytyczna energia

inicjowania TATB impulsem ciśnienia o wartości o około 20 GPa i czasie trwania poniżej 0,2 μs wynosi około 6 MJ/m^2. W takiej samej próbie zainicjowanie ładunku z flegmatyzowanego oktogenu wymaga energii o rząd wielkości mniejszej (0,64 MJ/m^2) [35].

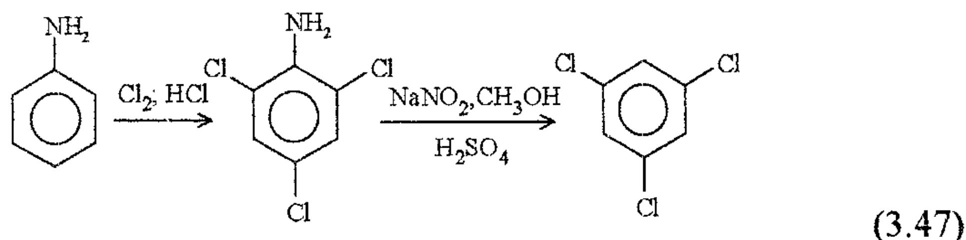
Prędkość detonacji TATB przy gęstości teoretycznej (1,94 g/cm^3) wynosi 8000 m/s. W czystej postaci można go zaprasować do gęstości 1,80÷1,85 g/cm^3, wówczas w ładunkach o średnicy 30 mm detonuje z prędkością 7550 m/s. Zmniejszenie średnicy ładunku o 10 mm powoduje spadek prędkości detonacji o ok. 200÷300 m/s (rys. 3.1). Średnica krytyczna detonacji TATB, zaprasowanego do gęstości 1,8 g/cm^3 wynosi ok. 6 mm. Ciepło detonacji, wyznaczone w bombie kalorymetrycznej dla 24-gramowego ładunku zaprasowanego do gęstości 1,87 g/cm^3 jest równe 4260 kJ/kg. W produktach detonacji 1 mola TATB stwierdzono: obecność 2,34 mola N_2; 2,08 mola H_2O; 1,95 mola CO_2; 0,4 mola CO; 0,11 mola NH_3 i 3,61 mola C [37].

Mała wrażliwość na bodźce mechaniczne i duża odporność termiczna sprawiają, że TATB znajduje zastosowanie wszędzie tam, gdzie jest wymagane duże bezpieczeństwo eksploatacji wyrobów. Jest głównym (lub uzupełniającym) składnikiem wybuchowym wielu termoodpornych i wysokoenergetycznych kompozycji z lepiszczami polimerowymi, np. TATB/Polimer fluorowęglowy = 95/5, $D_{1,93}$ = 7950 m/s [38] lub TATB/Oktogen/Polimer = 40/35/25, $D_{1,76}$ = 8140 m/s [33].



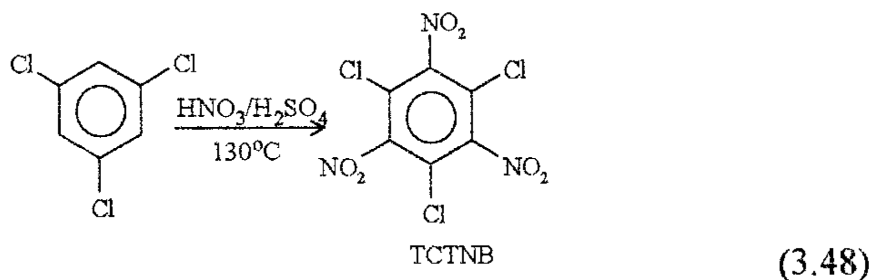
Rys. 3. 1. Prędkość detonacji (D) TATB w funkcji gęstości i średnicy ładunku (ϕ) [34]

Otrzymywanie TATB. Związek ten zastał po raz pierwszy otrzymany w 1877 roku. Metodę jego syntezy opatentowano znacznie później, bo dopiero w 1969 roku [10]. Obecnie jest produkowany w USA na skalę przemysłową w dwuetapowym procesie, w którym substratem jest 1,3,5-trichlorobenzen (TCB) [36, 39]. Symetryczny TCB otrzymywany jest z aniliny poprzez jej chlorowanie i następnie deaminowanie [5]



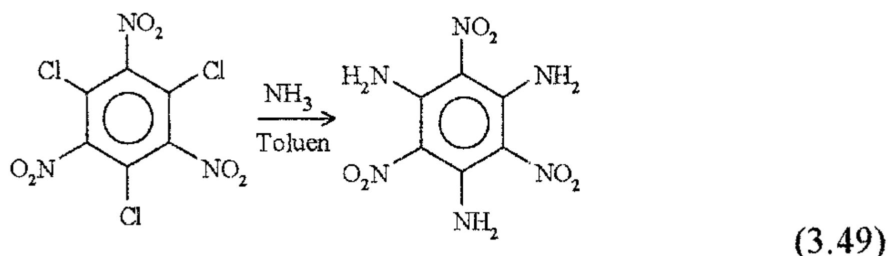
(3.47)

W pierwszym etapie TCB poddawany jest nitrowaniu mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego do 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzenu (TCTNB). Reakcja jest prowadzona w temperaturze 130°C



(3.48)

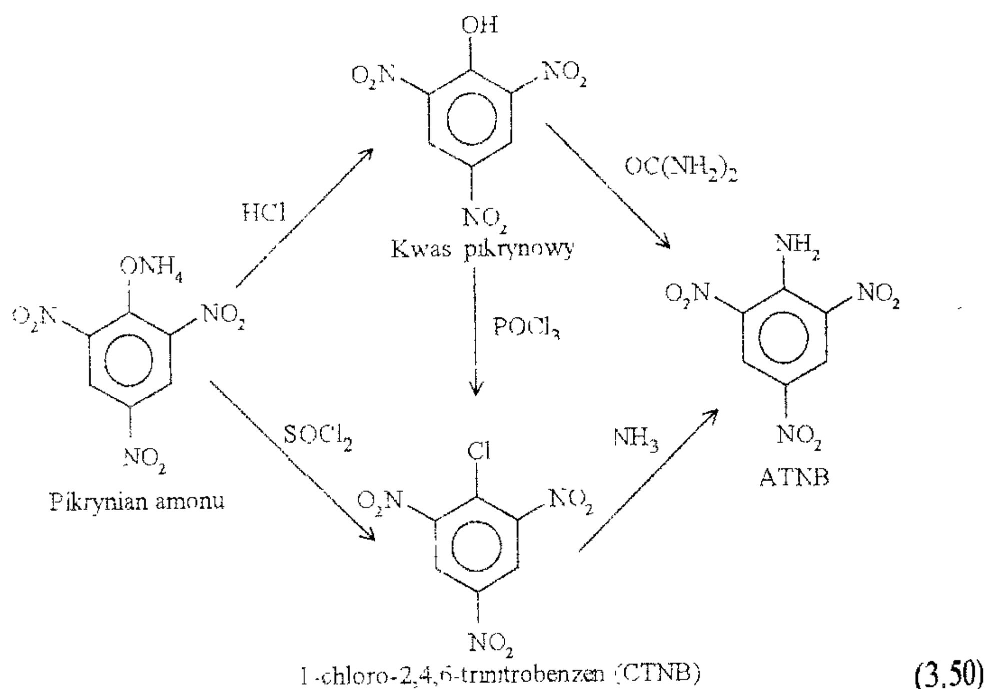
Produkt tej reakcji rozpuszczany jest następnie w toluenie i poddawany aminowaniu do TATB za pomocą gazowego amoniaku. Substytucja chloru grupami aminowymi zachodzi przy podwyższonym ciśnieniu (415 kPa) w temperaturze 150°C



(3.49)

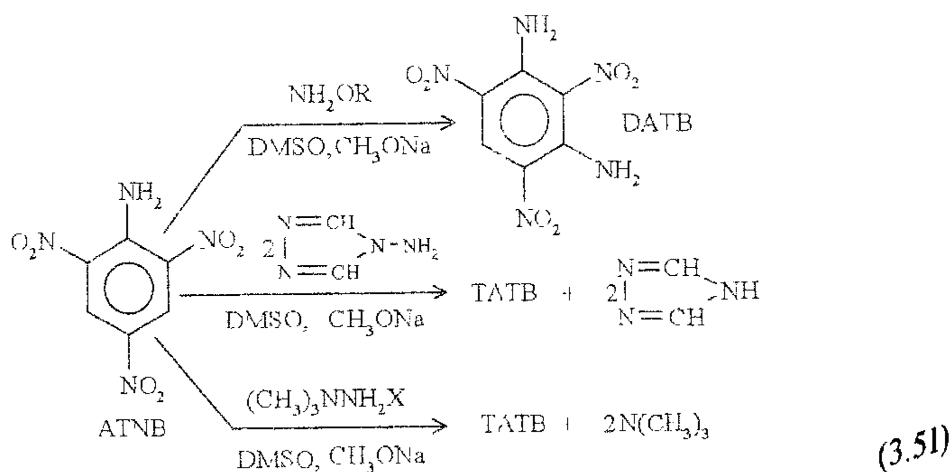
Otrzymany tą metodą TATB zanieczyszczony jest chlorkiem amonowym. Stwierdzono [36, 39], że prowadzenie aminowania w nitrobenzenie przy obecności niewielkiej ilości wody (2,5%) znacząco obniża zawartość tego ostatniego w produkcie finalnym (do ok. 0,1%). TATB syntezowany z TCB jest stosunkowo

drogim materiałem wybuchowym, co poważnie ogranicza możliwości jego szerszego zastosowania. W ostatnich latach w USA opracowano nowy sposób otrzymywania TATB, w którym substratem jest wycofywany z uzbrojenia pikrynian amonu. Związek ten łatwo i na wiele sposobów można przeprowadzić w 1-amino-2,4,6-trinitrobenzen (ATNB). Możliwe metody tego przekształcenia przedstawia schemat (3.50) [39]



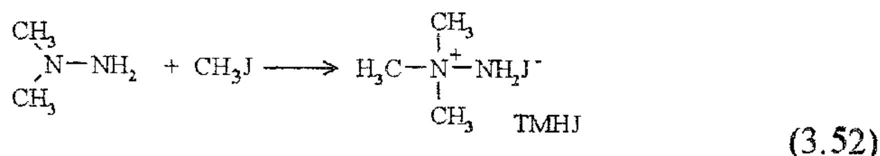
(3.50)

W następnym etapie ATNB poddaje się aminowaniu zachodzącemu według mechanizmu aromatycznej substytucji nukleofilowej [9, 39]. W tę reakcję wchodzi hydroksyloamina (NH_2OH) i jej O-alkilowe pochodne (NH_2OCH_3, $NH_2OCH_2C_6H_5$), 4-amino-1,2,4-triazol oraz chlorek i jodek 1,1,1-trimetylohydrazyny ($(CH_3)_3N\text{-}NH_2X$)



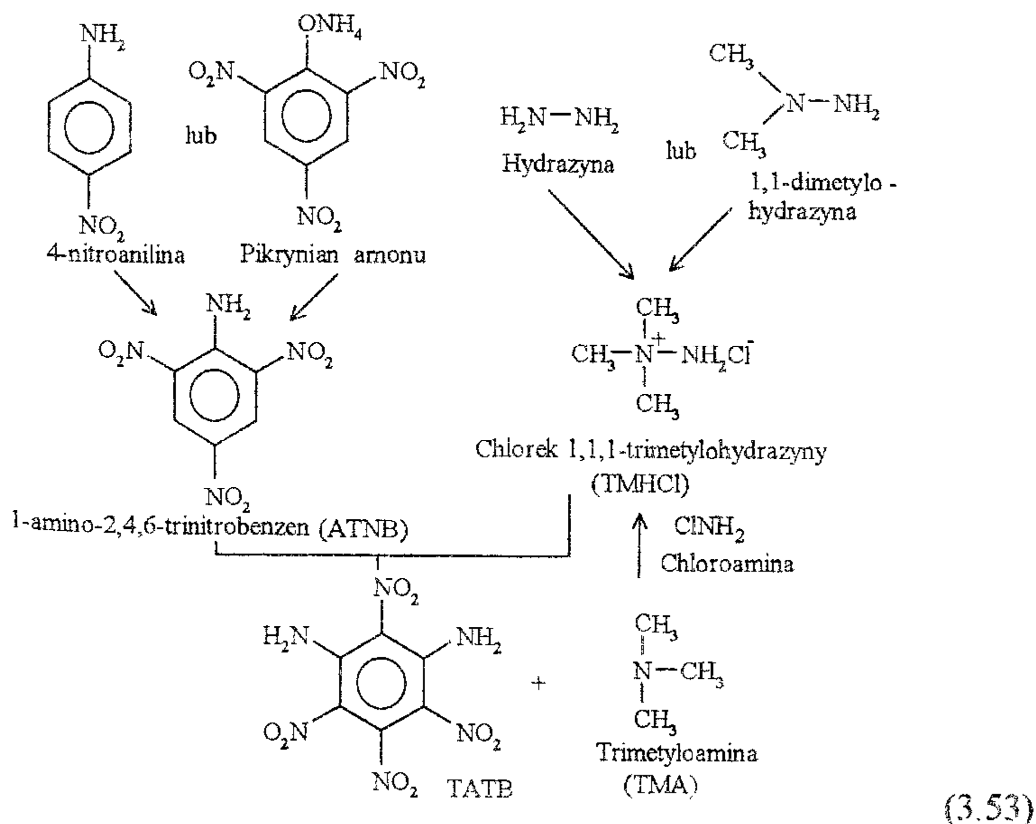
(3.51)

Wszystkie reakcje zachodzą w środowisku dimetylosulfotlenku (DMSO) w obecności metanolanu sodu (CH_3ONa). W reakcji ATNB z hydroksyloaminą i jej O-alkilowymi pochodnymi tworzy się jedynie diaminotrinitrobenzen (DATB). Użycie jako reagenta 4-amino-1,2,4-triazolu wymaga długotrwałego prowadzenia reakcji (24 godziny). Najlepsze rezultaty uzyskano przy wykorzystaniu jodku 1,1,1-trimetylohydrazyny (TMHJ) w roli reagenta nukleofilowego. Wydajność reakcji aminowania ATNB wynosi w tym przypadku 95÷98%, a reakcja kończy się po upływie 3 godzin. Fakt ten jest o tyle istotny, że TMHJ może być otrzymany z 1,1-dimetylohydrazyny wykorzystywanej jako składnik ciekłych paliw rakietowych — również wycofywanych z uzbrojenia [39]



(3.52)

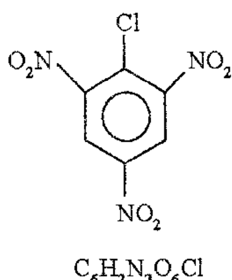
Po wyczerpaniu demilitaryzowanych zapasów pikrynianu amonu i 1,1-dimetylohydrazyny substratami do syntezy TATB według tej metody będą względnie tanie i dostępne w handlu substancje: 4-nitroanilina i hydrazyna. Ostatecznie, schemat nowej metody syntezy TATB może być zapisany następująco



(3.53)

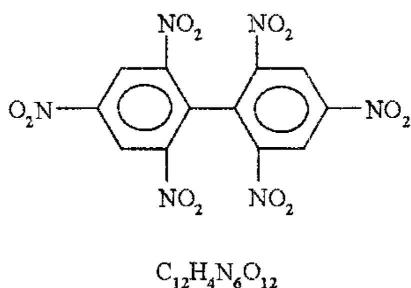
Wykorzystanie trimetyloaminy (TMA), stanowiącej produkt uboczny syntezy TATB, do regeneracji chlorku 1,1,1-trimetylohydrazyny (TMHCl) dodatkowo obniży koszty produkcji TATB tą metodą [39].

3.1.8. 1-Chloro-2,4,6-trinitrobenzen (chlorek pikrylu)



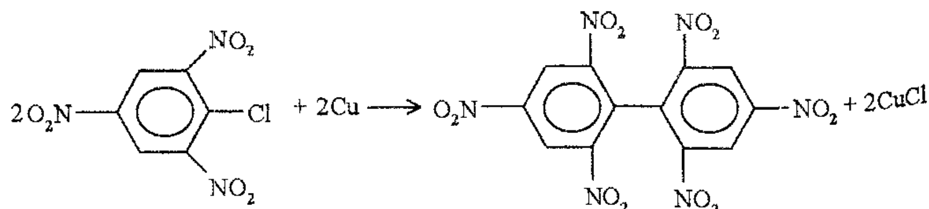
Właściwości fizyczne i wybuchowe [5]. Chlorek pikrylu tworzy białe lub jasnożółte kryształy o temperaturze topnienia 83°C i gęstości 1,8 g/cm^3, Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym wynosi 315 cm^3, ciepło tworzenia — 169 kJ/kg. Prędkość detonacji 7,2 km/s przy gęstości 1,76 g/cm. Nierozpuszczalny w wodzie, a w niewielkim stopniu w alkoholu etylowym i benzenie. Dobrze rozpuszczalny w acetonie. Nie znajduje zastosowania jako samodzielny MW, ale stanowi bardzo cenny produkt pośredni do otrzymywania innych MW, jak np. kwasu pikrynowego, TNB, HNDP lub substancji niewybuchowych, np. TAB, chlorku pikrynopirydynowego, 2,4,6-trinitrodifenyloaminy.

3.1.9. 2,2′,4,4′,6,6′-Heksanitrodifenyl (HNDP)



Właściwości fizyczne i wybuchowe [5]. Powyższy związek tworzy jasnożółte kryształy o temperaturze topnienia 263°C i gęstości 1,61 g/cm^3, wrażliwość na uderzenie wyższa od TNB. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym — 360 cm^3, Temperatura pobudzenia — 320°C. Nierozpuszczalny w wodzie, dobrze rozpuszczalny w acetonie, benzenie, toluenie.

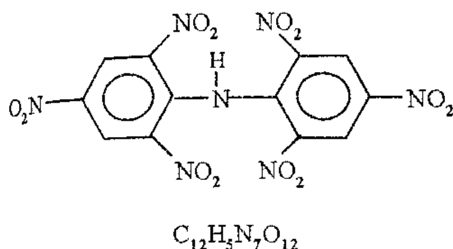
Otrzymywanie i zastosowanie [23]. HNDP można otrzymać tylko drogą pośrednią, gdyż nitrowanie kwasem azotowym w mieszaninach z kwasem octowym i jego bezwodnikiem daje pochodne najwyżej di- lub tetranitrodifenylowe. Heksanitrodifenyl otrzymuje się w wyniku połączenia się dwóch cząsteczek chlorku pikrylu pod wpływem proszku miedziowego w podwyższonej temperaturze (ok. 200°)



(3.54)

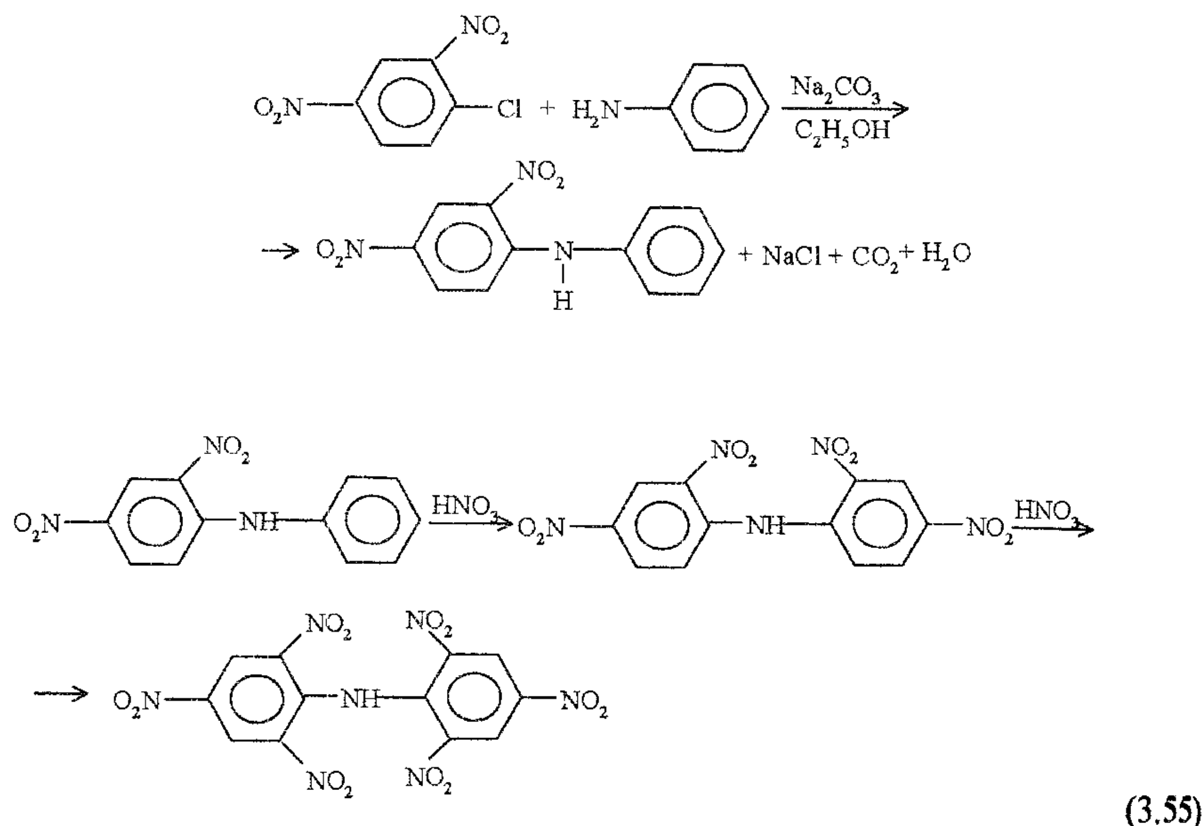
Nie znalazł on praktycznego zastosowania z powodu wysokich kosztów wytwarzania chlorku pikrylu, ale jest bardzo interesujący ze względu na wysoką temperaturę topnienia i termostabilność oraz może stanowić zamiennik innych MW przy wykonywaniu prac podziemnych na dużych głębokościach.

3.1.10. 2,2′,4,4′,6,6′-Heksanitrodifenyloamina, (heksyl, dipikryloamina, HNDPA)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [5, 40]. Heksyl tworzy żółte, iglaste kryształy o temperaturze topnienia 240÷241°C (z rozkładem). Gęstość — 1,65 g/cm^3. Nie rozpuszcza się w wodzie i słabo typowych rozpuszczalnikach organicznych. Stosunkowo dobrze rozpuszcza się na gorąco w acetonie i w kwasie octowym. Ciepło wybuchu wynosi 4220 kJ/kg, a objętość właściwa gazowych produktów 675 dm^3. Zdolność do wykonania pracy w próbie Trauzla 320 cm^3. Prędkość detonacji 7,2 km/s przy gęstości 1,6 g/cm^3 [40]. Ciepło tworzenia –162 kJ/kg. Obecność grup nitrowych w pierścieniach benzenowych silnie aktywuje wodór grupy aminowej dzięki czemu heksyl ma charakter kwasowy i łatwo tworzy sole — zwłaszcza sole metali ciężkich. Sole, z wyjątkiem amonowej i magnezowej, wykazują większe wrażliwości niż sam heksyl. Pod wpływem światła słonecznego heksyl ciemnieje. Wrażliwość na pobudzenie do detonacji jest wyższa niż tetrylu.

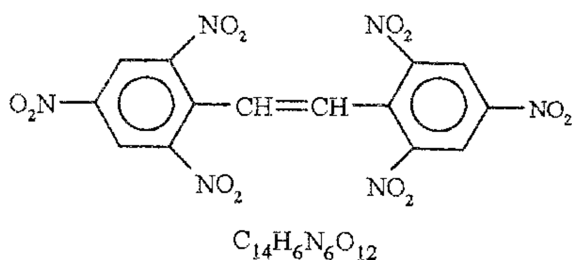
Otrzymywanie i zastosowanie [5, 23]. Heksyl można otrzymywać w wyniku wyczerpującego nitrowania difenyloaminy (DFA), po uprzednim rozpuszczeniu jej w kwasie siarkowym z utworzeniem siarczanu DFA, lub przez dwuetapowe nitrowanie DNDFA, najpierw słabą mieszaniną nitrującą (o małym stężeniu HNO_3) względnie samym 52% HNO_3 do tetranitro-difenyloaminy, a następnie w drugim etapie przy użyciu bezwodnej mieszaniny nitrującej lub za pomocą 98% HNO_3 (donitrowanie) do heksylu zgodnie z przebiegiem poniższych reakcji. Dinitrodifenyloaminę otrzymuje się w procesie kondensacji dinitrochlorobenzenu z aniliną



(3.55)

Heksyl miał szerokie zastosowanie w technice wojskowej w czasie drugiej wojny światowej. Używano go w mieszaninach z glinem do napełniania min i torped, a również w mieszaninach ze stopionym trotylem i azotanem amonu pod nazwą heksanit. Mieszaniny z heksylem zastępowały stosowane ówcześnie ładunki z prasowanej, wilgotnej nitrocelulozy. Obecnie ze względu na koszty wytwarzania, toksyczne działanie, barwienie skóry i wywoływanie egzemy został wycofany z użycia.

3.1.11. 2,2′,4,4′,6,6′-Heksanitrostilben (HNS)



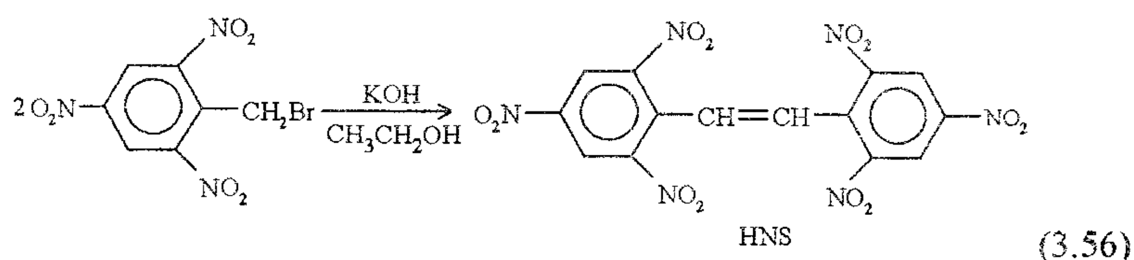
$C_{14}H_6N_6O_{12}$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Heksanitrostilben (HNS) jest jasnożółtą, krystaliczną substancją o temperaturze topnienia 318°C i gęstości 1,74 g/cm^3. Charakteryzuje się dużą stabilnością i odpornością termiczną [10]. Jego parametry detonacyjne zbliżone są do odpowiednich wartości dla trotylu. Zaprasowany do gęstości 1,69 g/cm^3

detonuje z prędkością 7080 m/s. Ciśnienie detonacji w tych warunkach ma wartość 20,5 GPa [48]. Ciepło detonacji HNS wyznaczone metodą kalorymetryczną dla 24-gramowego ładunku o gęstości 1,65 g/cm^3 wynosi 4600±40 kJ/kg [37].

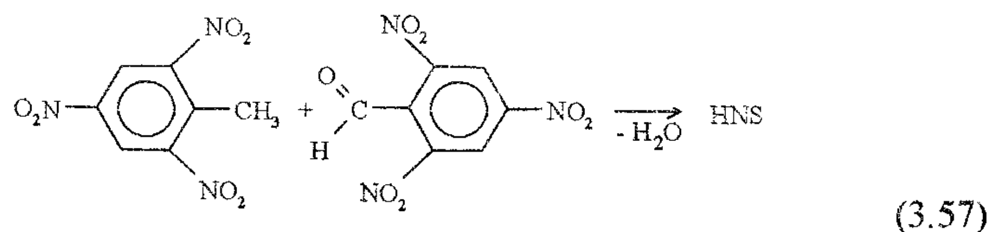
HNS znajduje zastosowanie jako termoodporny materiał wybuchowy, elaborowany do wyrobów (lontów, spłonek, ładunków kumulacyjnych) wykorzystywanych w głębokich odwiertach poszukiwawczo-wydobywczych, w których temperatura przekracza 200°C. W ostatnim okresie HNS zyskał na znaczeniu ponieważ stwierdzono, że dodany w niewielkiej ilości (0,5÷1,0%) do stopionego trotylu zmienia całkowicie strukturę odlewów; trotyl krystalizuje w postaci drobnych, równomiernych kryształów, zamiast długich igieł przez co odlew jest jednolity i mało porowaty. Dzięki temu można wykonywać zwarte odlewy zarówno z samego trotylu jak i jego mieszanin z innymi krystalicznymi materiałami wybuchowymi (heksogen, oktogen) [49, 50].

Otrzymywanie HNS. Znanych jest kilka metod otrzymywania tego związku [10]. Po raz pierwszy otrzymano go w 1912 roku jako produkt reakcji 1-bromometylo-2,4,6-trinitrobenzenu z etanolowym roztworem wodorotlenku potasu



(3.56)

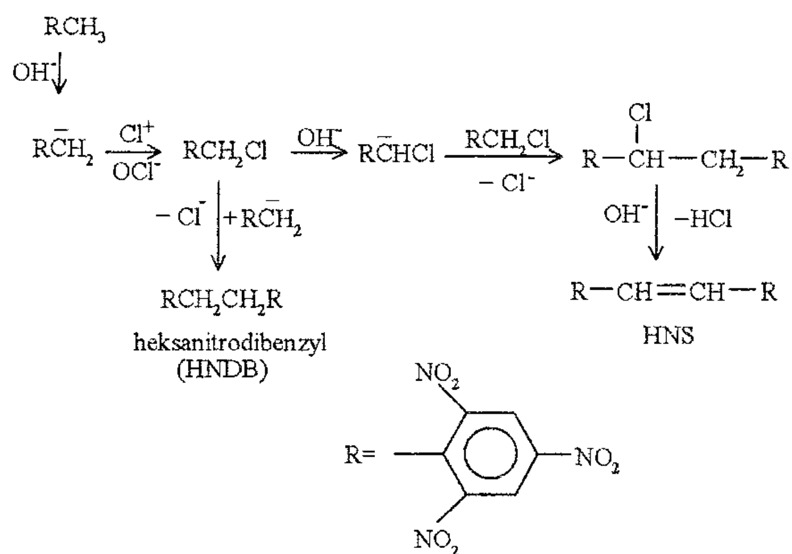
Heksanitrostilben powstaje także w reakcji 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) z 2,4,6-trinitrobenzaldehydem



(3.57)

Znaczenie przemysłowe mają metody oparte na reakcji TNT z podchlorynem sodu (NaOCl), w wyniku której w zależności od warunków

można otrzymać jako produkt główny HNS lub heksanitrodibenzyl. Mechanizm tej reakcji przedstawia poniższy schemat

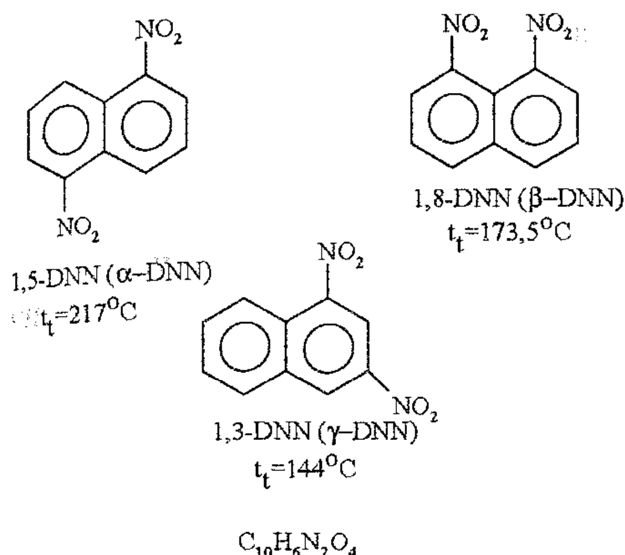


(3.58)

Przy nadmiarze NaOCl tworzy się HNS, a przy jego niedostatku heksanitrodibenzyl. Reakcja zachodzi w temperaturze pokojowej po wprowadzeniu 10 części masowych 5% metanolowego roztworu NaOCl do 1 części TNT rozpuszczonego w 10 częściach metanolu. HNS strąca się w postaci drobnokrystalicznego osadu. Surowy produkt można oczyścić przez krystalizację z nitrobenzenu [10].

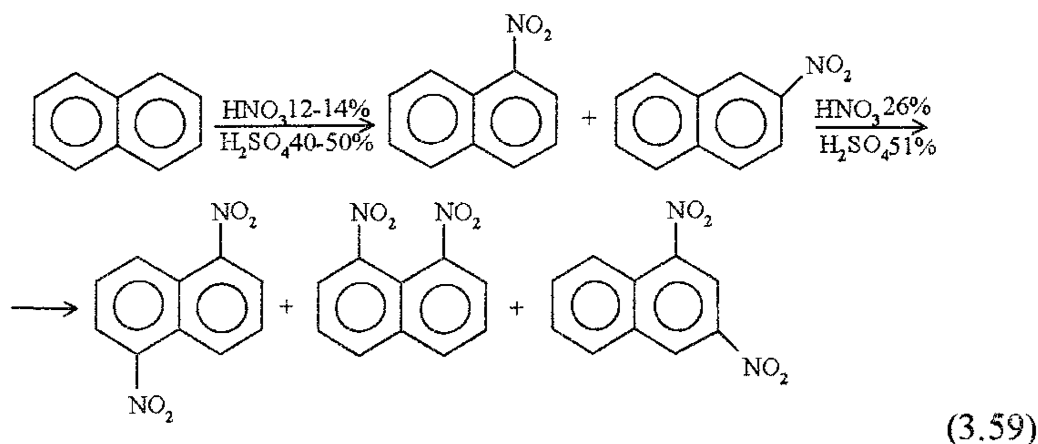
Syntezę HNS z TNT i NaOCl można zrealizować w układzie dwufazowym w obecności katalizatorów przenoszenia międzyfazowego [10, 41]. Anion podchlorynowy jest wprowadzony do fazy organicznej za pomocą kationu tetraalkiloamoniowego. W metodzie tej wrażliwe na alkalia związki nitrowe stykają się z nimi jedynie na granicy faz lub w obszarze międzyfazowym, co zmniejsza udział reakcji ubocznych i tym samym zwiększa wydajność i czystość produktu.

3.1.12. 1,5-Dinitronaftalen, 1,8-dinitronaftalen, 1,3-dinitronaftalen (dinitronaftalen, dinal, DNN)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Produkt techniczny zawiera około 40% α-DNN i około 60% β-DNN, natomiast γ-DNN stanowi jedynie śladowe zanieczyszczenie. Temperatura topnienia mieszaniny izomerów 150÷160°C. Na skład produktu wpływa temperatura nitrowania; niska sprzyja tworzeniu izomeru α-DNN. Mieszanina może mieć postać szarożółtych granulek, łusek lub żółtych iglastych kryształów w zależności od sposobu oczyszczania. Temperatura pobudzenia 300÷310°C. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym — 100 cm^3. Kruszność w próbie Hessa — 4 mm. Prędkość detonacji 1,15 km przy gęstości 1 g/cm^3 [5].

Otrzymywanie



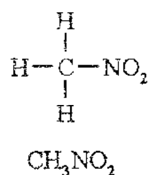
(3.59)

Naftalen wsypuje się do mieszaniny nitrującej utrzymując temperaturę na poziomie 55°C dzięki czemu produkt nitrowania jest ciekły. Po zakończeniu reakcji i oddzieleniu od kwasu przemywa się gorącą wodą i wylewa na tace do zastygnięcia. W drugim etapie nitrowanie prowadzi się w temperaturze 45°C, a pod koniec procesu podgrzewa do 55°C. Na początku tego etapu tworzy się ciekły eutektyk α-NN z γ- i β-DNN, który dzięki intensyw-

nemu mieszaniu ma wielkość kropel o średnicy 1÷2 mm. W miarę przebiegu nitrowania produkt zastyga w postaci granulek, które po zakończeniu nitrowania przesyła się na filtr w celu usunięcia kwasu odpadkowego. Po odsączeniu kwasu DNN przemywa się wodą zimną i gorącą oraz suszy w stanie stałym lub stopionym. Suszenie w stanie stopionym wymaga jednak późniejszego rozdrobnienia (łuskowania).

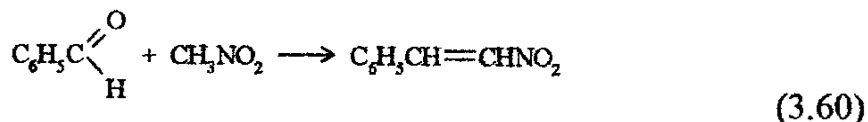
Zastosowanie. Mieszanina izomerów dinitrotoluenów stanowi najbardziej znany MW spośród pochodnych nitrowych naftalenu. Należy ją zaliczyć do najsłabszych MW, ale łatwość otrzymywania i dostępność surowców, a także bezpieczeństwo posługiwania się tą mieszaniną sprawiły, że była dość popularna w czasie drugiej wojny światowej, zwłaszcza w wybuchowych mieszaninach francuskich pod nazwą „szneideryt". W czasie pierwszej wojny światowej mieszaniny DNN i kwasu pikrynowego (ok. 1:1) stosowano do napełniania bomb lotniczych i pocisków artyleryjskich. Mieszaniny DNN z azotanem amonu 12:88 lub 20:80 do niedawna stosowane były nawet w górnictwie. DNN aktualnie nie znajduje zastosowania jako wojskowy MW, a jedynie jako półprodukt do otrzymywania barwników.

3.1.13. Nitrometan



Właściwości fizykochemiczne. Nitrometan jest bezbarwną, lotną cieczą o temperaturze wrzenia 101,2°C i temperaturze topnienia –28,55°C oraz gęstości 1,138 g/cm^3 (20°C) i 1,1244 g/cm^3 (30°C). Lepkość nitrometanu wynosi $6{,}94\cdot10^{-5}$ Pa·s (15°C) i $5{,}95\cdot10^{-5}$ Pa·s (30°C). Ciepło parowania zmienia się w zakresie temperatur 45,3÷101,4°C w granicach 37,13÷33,94 kJ/mol. Natomiast ciepła tworzenia i spalania wynoszą odpowiednio –112,98 i 708,09 kJ/mol [23]. Rozpuszczalność nitrometanu w wodzie jest niewielka (w temp. 20°C wynosi 9,77% mas.), natomiast miesza się ze wszystkimi organicznymi cieczami i jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu organicznych i nieorganicznych substancji, w tym estrów celulozy.

Nitrometan jest substancją reaktywną chemicznie. Zasady kaustyczne powodują kondensację dwóch jego molekuł, co prowadzi do powstania kwasu metazanowego HON = $CHCH_2NO_2$. Nitrometan w środowisku zasadowym reaguje z podchlorynem sodu tworząc trichloronitrometan Cl_3CNO_2. Natomiast kondensacja nitrometanu z aldehydem benzoesowym prowadzi do powstania nitrostyrenu



$$C_6H_5CHO + CH_3NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHNO_2 \quad (3.60)$$

a z formaldehydem w obecności 0,05÷1% mas. węglanu potasu, tworzy trójwodorotlenowy alkohol $O_2NC(CH_2OH)_2$ [71]. Nitrometan zapala się od płomienia w temperaturze 35÷43°C, a jego temperatura samozapłonu wynosi 440°C [23].

Na szybkość i mechanizm rozkładu nitrometanu wpływa ciśnienie oraz rodzaj i ilość dodatków. Obecność tlenu przyspiesza rozkład a wodoru opóźnia. Niewielkie ilości tlenku lub ditlenku azotu nie wpływają na szybkość rozkładu w warunkach wysokiego ciśnienia, natomiast wysokie zawartości tych związków oddziałują inhibitująco. Mechanizm dekompozycji nitrometanu determinuje ciśnienie i powoduje rozerwanie wiązania C—N (niskie ciśnienie) lub N—O (wysokie ciśnienie). Produktami rozkładu nitrometanu pod niskim ciśnieniem są: NO, N_2O, H_2O, CO, CO_2 i CH_4 oraz niewielka ilość C_2H_4 i C_2H_6, natomiast pod podwyższonym N_2, NO_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4, HCN i niewielkie ilości CH_3CN, C_2H_5CN, CH_2O i N_2O [23].

Właściwości wybuchowe. Nitrometan nie jest wrażliwy na pobudzenie zapalnikiem elektrycznym, natomiast detonuje od ładunku trotylu o masie 2,5 g. Średnica krytyczna nitrometanu wynosi 12,5 mm. Dodatek do nitrometanu 5÷60% mas. rozdrobnionego (1÷50 μm) aluminium, tlenku glinu, sadzy, lub wolframu powoduje znaczny spadek jego średnicy krytycznej, która w niektórych przypadkach (np. 30% mas. pyłu aluminiowego o rozdrobnieniu poniżej 2 μm) ma wartość 1,5 mm [72]. Prędkość detonacji nitrometanu zależy od średnicy ładunku oraz rodzaju otoczki (tablica 3.7). Zdolność nitrometanu do wykonywania pracy wynosi około 470 cm^3, a kruszność 25 mm [71].

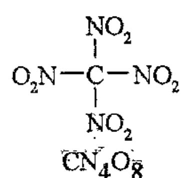
Tablica 3.7

Zależność prędkości detonacji nitrometanu od średnicy ładunku i rodzaju otoczki [23]

Materiał otoczki	Średnica wewnętrzna ładunku [mm]	Grubość ścianki [mm]	Prędkość detonacji [m/s]
Papier	44	-	6280
	34	-	6260
	29	-	6150
Stal	40	4	6320
	27	3	6300
	25	17	6280
Miedź	18	1	6190
	23	1	6270

Otrzymywanie nitrometanu. Nitrometan w skali przemysłowej otrzymuje się przez nitrowanie węglowodorów alifatycznych w fazie gazowej jak również metodami pośrednimi (por. w punkcie 2.3). Bezpośrednie nitrowanie metanu w skali przemysłowej nie jest stosowane, natomiast w warunkach laboratoryjnych uzyskano nitrometan z około 25% wydajnością w reakcji kwasu azotowego z metanem. Wyniki badań przeprowadzonych przez K. G. Landona wykazały, że nitrowanie metanu w fazie gazowej można prowadzić, jeżeli aparatura ze szkła lub żelaza pokryta jest złotem albo platyną. W takich warunkach temperatura procesu wynosi 400°C, a czas kontaktu substratów 0,15 s. W warunkach laboratoryjnych można również otrzymać nitrometan poprzez reakcję azotanu srebra z jodkiem lub bromkiem metylu [71].

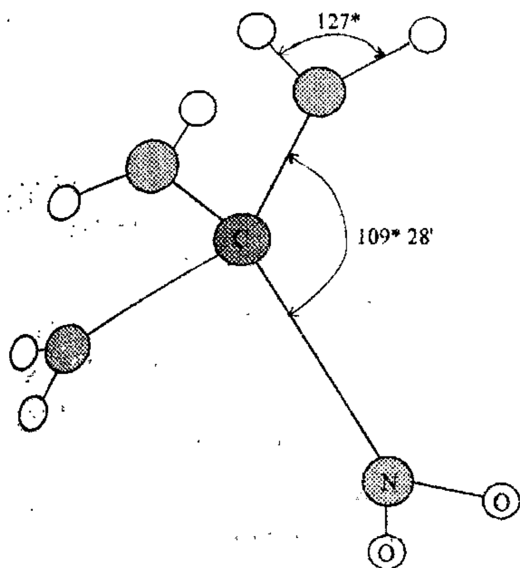
3.1.14. Tetranitrometan (TNM)



Budowa i właściwości fizykochemiczne. Tetranitrometan (TNM) jest ruchliwą, łatwo lotną, bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu tlenków azotu. Jest niehigroskopijny i nie rozpuszcza się w wodzie. Dobrze rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, np. w benzenie, chloroformie, nitrometanie, toluenie, etanolu. Sam jest rozpuszczalnikiem wielu C-nitrozwiązków aromatycznych, np. nitrotoluenów czy nitrobenzenów. Łatwo destyluje z parą wodną, co zwykło się wykorzystywać w procesie jego oczyszczania. W stanie oczyszczonym jest związkiem bardzo stabilnym.

Czysty TNM krzepnie w temperaturze 14,2°C, a wrze przy ciśnieniu normalnym w temperaturze 127,5°C. Eksperymentalne wartości prężności par TNM w przedziale temperatur 0÷120°C opisuje równanie: $\lg p = 7{,}23 - 2130/T$; gdzie: p — prężność [mmHg], T — temperatura [K]. Wyznaczone w oparciu o to równanie ciepło parowania TNM ma wartość 40,6 kJ/mol.

Spalanie tetranitrometanu prowadzi do uwolnienia energii w ilości 430,5 kJ/mol. Określone na tej podstawie ciepło tworzenia TNM wynosi 37,2 kJ/mol, natomiast entalpia tworzenia jest równa 77,4 kJ/mol. Energia dysocjacji wiązania C—N w cząsteczce tetranitrometanu ma wartość równą 159,8 kJ/mol [15].



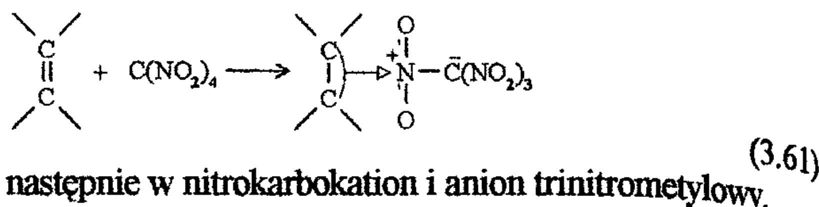
Rys. 3.2. Model cząsteczki tetranitrometanu

Cząsteczka TNM ma zerowy moment dipolowy. Wszystkie grupy nitrowe są równocenne i rozmieszczone w narożach regularnego tetraedru. Model cząsteczki TNM przedstawia rys. 3.1. Symetryczna budowa cząsteczki sprawia, że TNM posiada względnie wysoką gęstość; w temperaturze 20°C parametr ten ma wartość 1,639 g/cm^3. W widmie UV tetranitrometan rozpuszczony w CH_2Cl_2 posiada pasmo odpowiadające wzbudzeniu $n \rightarrow \Pi^*$; λ_{max} = 280 nm, ε = 135. Widmo IR zawiera intensywne pasma drgań walencyjnych grupy nitrowej położone przy 1618 cm^{-1} (γ_{as}) i 1266 cm^{-1} (γ_s). Pozostałe pasma o średnim natężeniu występują przy 1645, 1439, 1370, 990 i 973 cm^{-1}.

Tetranitrometan jest związkiem silnie toksycznym, a jego pary powodują podrażnienie błon śluzowych, porażają układ oddechowy, uszkadzają wątrobę i centralny system nerwowy. Graniczne dopuszczalne stężenie par TNM w powietrzu wynosi 0,3 mg/m^3 [15].

Właściwości chemiczne. Tetranitrometan jest unikalnym związkiem nitrowym, w którym tetraedryczna budowa, brak polarności i równocenność grup nitrowych jest połączona z dużą ruchliwością jednej z tych grup. W zależności od warunków reakcji prowadzi to do utworzenia kationu nitroniowego NO_2^+ i sprzężonego z nim dwoiście reagującego (ambidentnego) anionu trinitrometylowego $^-C(NO_2)_3$. Możliwy jest także homolityczny rozpad wiązania C—N z utworzeniem pary rodnikowej $^*NO_2$ i $^*C(NO_2)_3$. W wielopostaciowości tych przekształceń i dużej reaktywności ich produktów zawiera się preparatywne znaczenie TNM jako substratu umożliwiającego syntezę związków polinitrowych [15÷17]

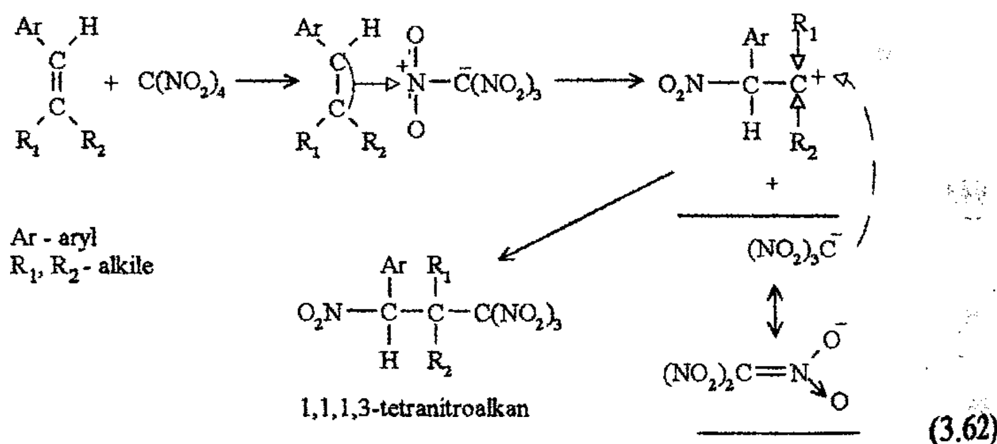
TNM w reakcjach przyłączenia elektrofilowego. Duże powinowactwo elektronowe tetranitrometanu (1,7 eV) determinuje jego skłonność do tworzenia kompleksów z donorami elektronów. Stąd też jedna z najbardziej interesujących reakcji TNM z alkenami, dienami, arenami, aryloalkenami, estrami winylowymi (ogólnie związkami zawierającymi systemy Π lub p elektronowe), rozpoczyna się od utworzenia kompleksu z przeniesieniem ładunku



(3.61)

który przekształca się następnie w nitrokarbokation i anion trinitrometylowy.

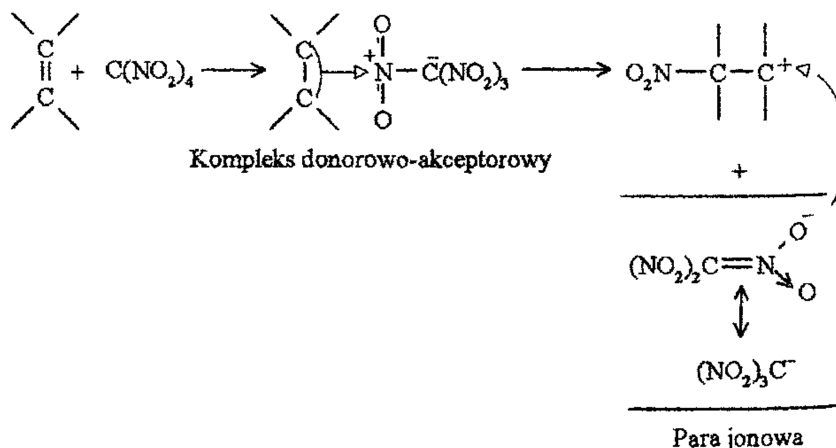
W zależności od czynników sterycznych i efektów elektronowych wywołanych charakterem podstawników przy wiązaniu podwójnym, reakcja ta prowadzi do syntezy różnych produktów końcowych. Nagromadzenie w wyjściowym alkenie grup nukleofilowych podwyższa zasadowość wiązania wielokrotnego, zwiększa stopień delokalizacji ładunku dodatniego na centrum elektrofilowym nitrokarbokationu i umożliwia jego reakcję z atomem węgla anionu trinitrometylowego, czyli z centrum aktywnym o mniejszej gęstości elektronowej

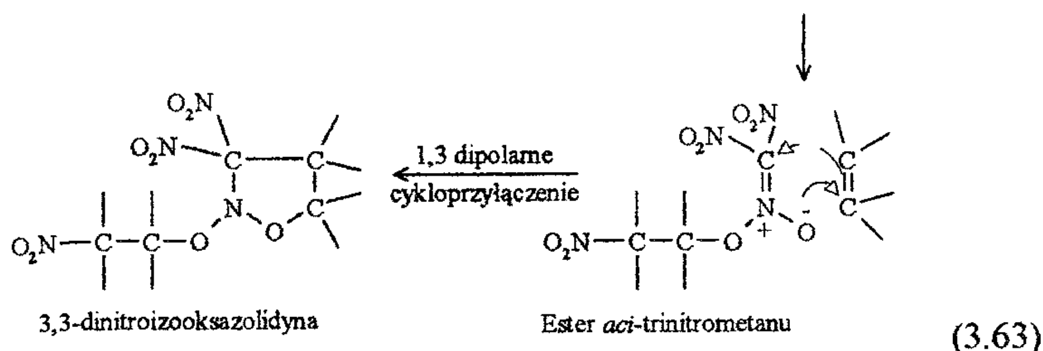


(3.62)

W takim przypadku otrzymuje się 1,1,1,3-tetranitroalkan, czyli produkt nitro-trinitrometylowania.

Przy braku delokalizującego wpływu podstawników R_1 i R_2 reakcja prowadzi do syntezy 3,3-dinitroizooksazolidyny

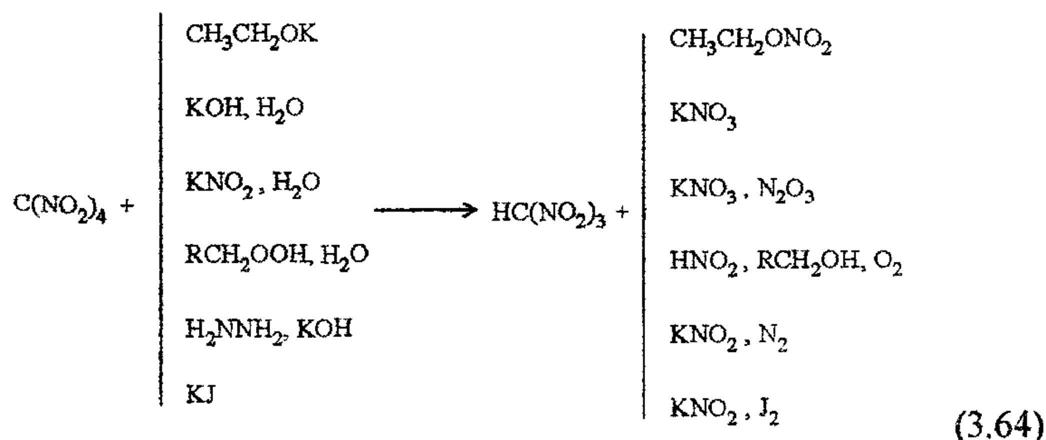




(3.63)

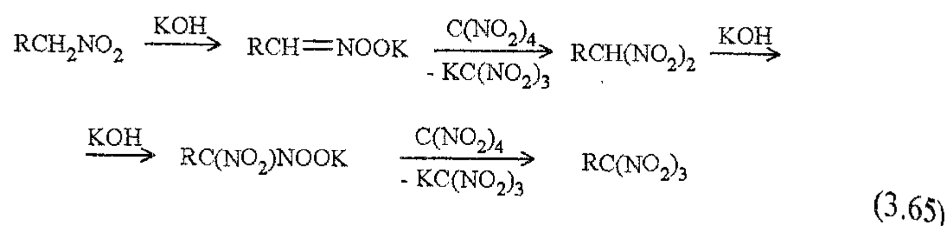
Po utworzeniu kompleksu donorowo-akceptorowego i pary jonowej, nitrokarbokation jest atakowany nukleofilowo przez atom tlenu anionu trinitrometylowego z utworzeniem reaktywnego estru *aci*-trinitrometanu. Ten ostatni według mechanizmu 1,3-dipolarnego cykloprzyłączenia reaguje synchronicznie i wielocentrowo z drugą cząsteczką wyjściowego alkenu tworząc pochodne 3,3-dinitrooksazolidyny. Reakcja ta doprowadziła do syntezy nowej klasy związków organicznych — dialkoksyamin oraz po raz pierwszy pozwoliła wykorzystać wszystkie atomy grupy nitrowej do budowy szkieletu nowo powstającej cząsteczki [15].

TNM w reakcjach substytucji nukleofilowej. Rozkład przestrzenny i związane z nim naprężenia w układzie czterech grup nitrowych w cząsteczce TNM obniżają energię aktywacji wiązania C—N i podwyższają elektrofilowość atomu węgla, czyniąc go centrum ataku reagentów nukleofilowych. Sprawia to, że TNM łatwo i z wydajnościami bliskimi wydajnościom teoretycznym wchodzi w reakcje pozostające do dzisiaj dogodnym laboratoryjnym sposobem otrzymywania trinitrometanu. Możliwe układy reakcyjne prowadzące do denitracji tetranitrometanu przedstawia poniższy schemat [15]

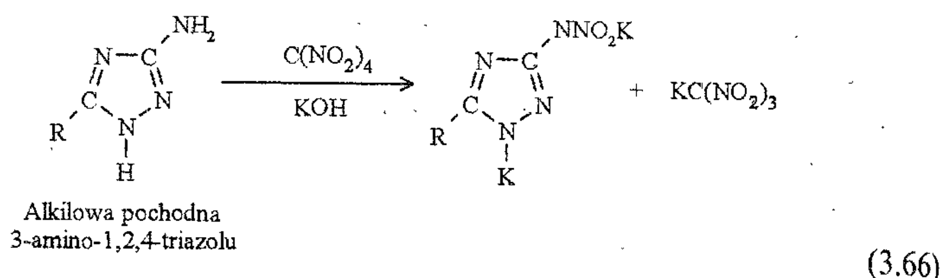


(3.64)

TNM w reakcjach substytucji elektrofilowej. Tetranitrometan jest łagodnym czynnikiem nitrującym. Poza nitrowaniem arenów, którego mechanizm opisano w punkcie 2.2.4, jest on zdolny do nitrowania w środowisku zasadowym *mono-* i *gem*-dinitroalkanów oraz do N-nitrowania aminotriazoli i tetrazoli [5, 18]



(3.65)



Alkilowa pochodna
3-amino-1,2,4-triazolu

(3.66)

Właściwości wybuchowe. Tetranitrometan posiada małą wrażliwość na bodźce mechaniczne i charakteryzuje się niskimi parametrami detonacyjnymi. Ciepło wybuchu wyznaczone metodą różnicowej analizy termicznej wynosi 2330 kJ/kg [19]. Zdolność do wykonania pracy określona metodą Trauzla nie przekracza 60 cm^3. Prędkość detonacji zmierzona w rurze stalowej o średnicy wewnętrznej 25 mm ma wartość 6360 m/s. Przy spadku ciężarka o masie 2 kg z wysokości 1 m skuteczność pobudzenia TNM jest równa 50% [5]. Tetranitrometan ma wybitnie dodatni bilans tlenowy ($C(NO_2)_4 \rightarrow CO_2 + N_2 + 3O_2$; $B_T = +49\%$) i w związku z tym zmieszany z innymi związkami organicznymi daje materiały wybuchowe charakteryzujące się dużą wrażliwością i wysokimi parametrami detonacyjnymi. Na przykład mieszanina TNM z toluenem o zerowym bilansie tlenowym detonuje z prędkością ok. 8000 m/s i jest bardziej wrażliwa na uderzenie niż nitrogliceryna. Zdolność do wykonania pracy tego materiału wybuchowego (465 cm^3) jest porównywalna z wartościami rejestrowanymi dla wysokoenergetycznych kruszących materiałów wybuchowych.

Tablica 3.8

Parametry detonacyjne mieszanin TNM z nitrometanem [22]

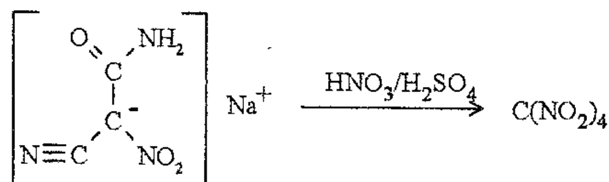
Lp.	Zawartość TNM [% mas.]	Gęstość mieszaniny* [g/cm³]	Bilans tlenowy B_T [%]	Prędkość detonacji [m/s]	Ciepło detonacji** [kJ/kg]
1	0	1,133	- 39,3	6440	4360
2	6	1,154	- 34,0	6540	4586
3	12	1,173	- 28,7	6730	4824
4	18,66	1,208	- 22,8	6780	5113
5	30	1,254	- 12,8	7030	5761
6	44,54	1,322	0	7150	6523
7	50	1,348	+ 4,8	7020	6284
8	70	1,456	+ 22,5	6890	4535
9	90	1,575	+ 40,1	6760	2975
10	100	1,638	+ 49,0	6470	2205

* — zmierzona piknometrycznie w temperaturze 20°C, ** — wartości obliczone

Zdolność do wykonania pracy mieszanin TNM z różnymi materiałami wybuchowymi, o składach zapewniających zerowy bilans tlenowy, w stosunku do wartości dla trotylu wynosi: TNM/trotyl — 171%; TNM/trinitrobenzen — 151%; TNM/heksogen — 167%; TNM/etylenodinitroamina — 160% [20]. Mieszanina nitrometanu z tetranitrometanem o zerowym bilansie tlenowym (zawierająca 44,54% TNM) daje w próbie Trauzla wynik równy 480 cm³. Prędkość detonacji tej mieszaniny przekracza 7000 m/s [21]. Parametry detonacyjne mieszanin TNM z nitrometanem o różnej stechiometrii zestawiono w tablicy 3.8.

Maksymalne wartości prędkości detonacji i ciepła detonacji odpowiadają mieszaninie posiadającej zerowy bilans tlenowy. Potwierdza to znany fakt proporcjonalności prędkości detonacji do ciepła detonacji i sugeruje, że mieszaniny wybuchowe o homogenizacji na poziomie molekularnym zachowują się jak indywidualne materiały wybuchowe.

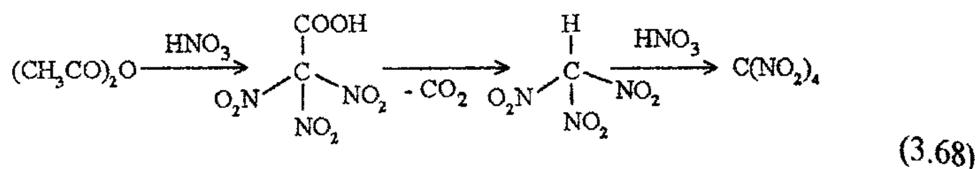
Otrzymywanie tetranitrometanu. TNM był po raz pierwszy otrzymany przez Szyszkowa w 1857 roku w reakcji soli sodowej kwasu fluminurowego z mieszaniną nitrującą (HNO_3/H_2SO_4) [23]



(3.67)

Od tego czasu opisano kilkanaście metod otrzymywania tetranitrometanu, ale tylko niektóre z nich znalazły praktyczne zastosowania [15].

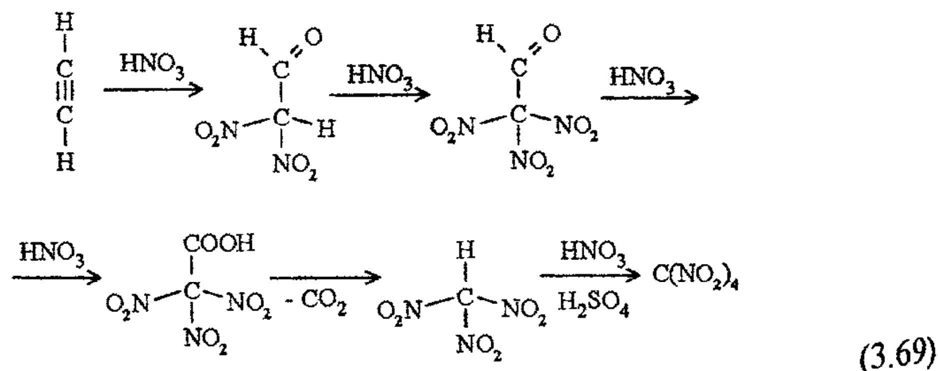
Dogodną i bezpieczną metodą syntezy TNM w warunkach laboratoryjnych jest destrukcyjne nitrowanie bezwodnika octowego stężonym kwasem azotowym. Stosując równomolowe ilości substratów i prowadząc reakcję w ciągu 5÷7 dni w temperaturze 25÷30°C, uzyskuje się TNM z wydajnością dochodzącą do 65% wydajności teoretycznej



(3.68)

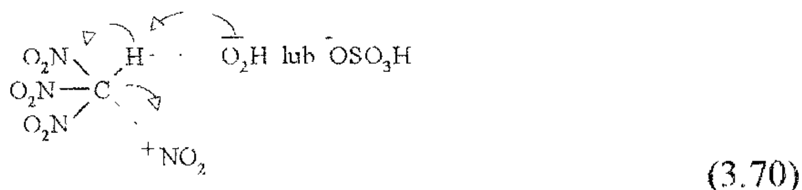
Tetranitrometan wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez jej rozcieńczenie wodą i następne oddestylowanie TNM z parą wodną. Wadą tej metody jest długi czas prowadzenia procesu [24].

Przemysłowe znaczenie mają metody destrukcyjnego nitrowania acetylenu i etylenu. Nitrowanie tych węglowodorów prowadzone jest stężonym kwasem azotowym w obecności azotanu rtęci jako katalizatora. W pierwszym etapie następuje przekształcenie węglowodorów do trinitrometanu, który bez wydzielania ulega donitrowaniu do tetranitrometanu po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej stężonego kwasu siarkowego [5, 15]



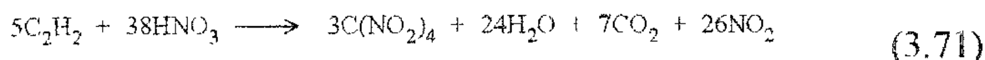
(3.69)

Badania kinetyki i mechanizmu końcowego etapu większości metod syntezy TNM - tzn. nitrowania trinitrometanu do tetranitrometanu — wykazały, że reakcja ta jest opisywana równaniem trzeciego rzędu. Jej szybkość zależy od stężenia jonu NO_2^+, trinitrometanu i H_2O lub H_2SO_4. W związku z tym przyjęto, że tworzenie cząsteczki TNM zachodzi w rezultacie jednoczesnego ataku jonu nitroniowego na atom węgla i zasady na atom wodoru [15]



(3.70)

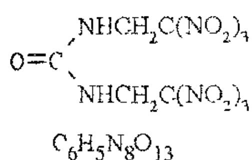
Sumarycznie proces nitrowania acetylenu kwasem azotowym może być zapisany równaniem



$$5C_2H_2 + 38HNO_3 \longrightarrow 3C(NO_2)_4 + 24H_2O + 7CO_2 + 26NO_2 \quad (3.71)$$

Zgodrie z tym tylko 30% acetylenowych atomów węgla przekształca się w TNM. Pozostała ich część ulega utlenieniu. Tworząca się przy tym duża ilość gazów jest istotną wadą procesu. Ekonomiczność tej metody w znacznym stponiu zależy od stopnia utylizacji tlenków azotu, tzn. wykorzystania ich do regeneracji kwasu azotowego [5].

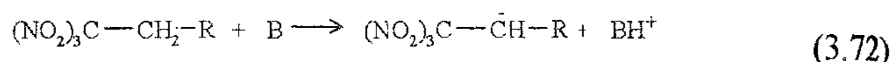
3.1.15. N,N'-Bis(β,β,β-trinitroetylo)mocznik (BTNEM)



Budowa i właściwości fizykochemiczne. N,N'-Bis(β,β,β-trinitroetylo)mocznik (BTNEM) jest białą, krystaliczną substancją o temperaturze topnienia 191÷193°C (z rozkładem). Gęstość usypowa BTNEM zawiera się w granicach 0,5÷0,6 g/cm^3, natomiast gęstość jego kryształów wynosi 1,859 g/cm^3. Bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie, benzenie, chloroformie i tetrachlorku węgla. Jego rozpuszczalność w metanolu i acetonie równa jest 17,5 g/100 g rozpuszczalnika (25°C). Dobrze rozpuszcza się w dimetyloformamidzie i dimetylosulfotlenku — ponad 50 g BTNEM/100 g rozpuszczalnika w temperaturze 25°C. Ciepło spalania BTNEM wynosi 2657 kJ/mol, a obliczone na tej podstawie ciepło tworzenia ma wartość 293 kJ/mol [25]. Badania rentgenograficzne [26] wykazały, że długości wiązań C—N łączących grupy nitrowe z atomem węgla wynoszą 1,51 Å i są znacznie dłuższe niż normalna długość pojedynczego wiązania C—N (1,47 Å). Kąty w grupie trinitrometylowej są mniejsze o 2,3÷4,7° od wartości właściwych dla tetraedru. Wszystkie grupy nitrowe są strukturalnie identyczne, a ich geometria jest bardzo podobna do normalnej geometrii grupy nitrowej.

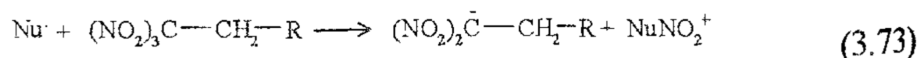
Widmo w podczerwieni BTNEM (pastylka z KBr) zawiera intensywne pasma drgań walencyjnych grup nitrowych położone przy 1580 cm^{-1} i 1280 cm^{-1}. Pasmo absorpcyjne grup NH występuje przy ok. 3400 cm^{-1}. W widmie H^1NMR obserwuje się tryplet protonów grup NH (δ = 7,2 ppm) oraz dublet protonów ugrupowań CH_2 (δ = 5,2 ppm) [27].

Właściwości chemiczne. BTNEM ulega reakcjom charakterystycznym dla związków z grupą trinitrometylową. W rezultacie przyłączenia trzech elektrofilowych grup nitrowych do jednego atomu węgla powstaje grupa funkcyjna silnie podwyższająca kwasowość związku wskutek indukcyjnego przyciągania elektronów. Jednym z następstw tak silnego działania elektronoakceptorowego jest to, że atomy wodoru w położeniu α w stosunku do grupy trinitrometylowej są bardzo ruchliwe i mogą odszczepiać się w postaci protonu



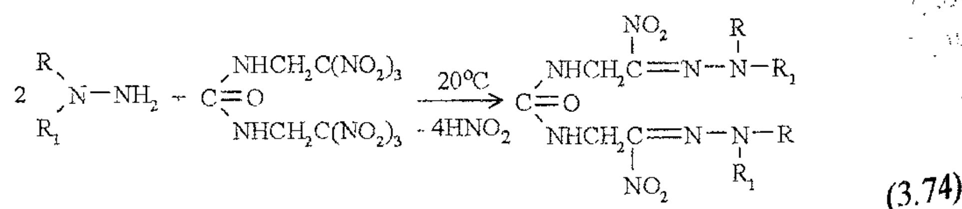
$$(NO_2)_3C-CH_2-R + B \longrightarrow (NO_2)_3C-\bar{C}H-R + BH^+ \quad (3.72)$$

Ponadto grupy nitrowe wskutek przeszkód sterycznych silnie się odpychają i w związku z tym w obecności czynnika nukleofilowego (Nu:) w roztworze następuje oderwanie jednej grupy nitrowej z utworzeniem anionu dinitrometylowego, który poza zmniejszeniem sił odpychających grup NO_2, jest stabilizowany rezonansem [27]



$$Nu^- + (NO_2)_3C-CH_2-R \longrightarrow (NO_2)_2\bar{C}-CH_2-R + NuNO_2^+ \quad (3.73)$$

BTNEM reaguje w roztworze metanolowym z 1,1-di-podstawionymi pochodnymi hydrazyny dając z wysokimi wydajnościami odpowiednie α-C-nitrohydrazyny [28]



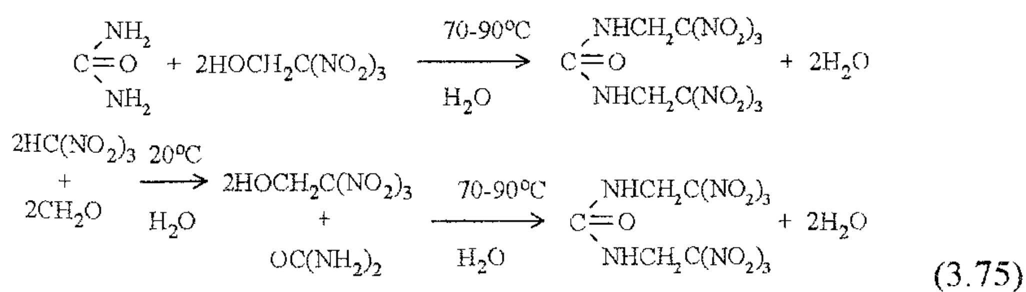
(3.74)

Właściwości wybuchowe. Zerowy bilans tlenowy zapewnia BTNEM wysokie parametry detonacyjne. Ciepło wybuchu tego materiału wynosi aż 6542 kJ/kg. Zdolność wykonania pracy określana metodą Trauzla jest równa 500 cm^3, a kruszność wyznaczona w próbie Hessa wynosi 26 mm. Przy gęstości

1,62 g/cm^3 BTNEM detonuje z prędkością 8000 m/s. Wrażliwość na uderzenie określona metodą Kasta jest zbliżona do wrażliwości heksogenu. Górna granica wrażliwości BTNEM przy zastosowaniu ciężarka o masie 2 kg wynosi 60 cm. Badania trwałości BTNEM, polegające na określeniu ubytku masy próbki termostatowanej w temperaturze 100°C wykazały, że jednoprocentowy ubytek masy następuje po upływie 100 godzin. Dla pentrytu taki sam ubytek ma miejsce po 1000 godzin termostatowania, natomiast dla nitrogliceryny po 4 godzinach [25]. W badaniach derywatograficznych stwierdzono, że BTNEM ogrzewany z prędkością 5°C/min ulega rozkładowi w temperaturze 180°C. Do czasu osiągnięcia tej temperatury nie występuje znaczący ubytek masy próbki ani też żadne efekty cieplne związane z przemianami fazowymi [27].

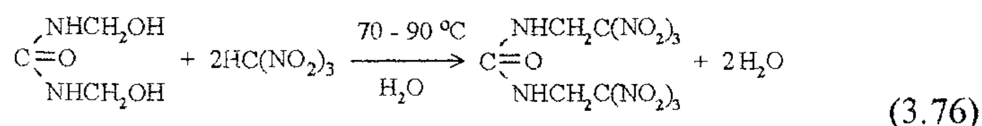
Pomimo niezbyt dużej odporności termicznej i względnie małej stabilności BTNEM był proponowany jako indywidualny materiał wybuchowy do produkcji detonatorów, bądź też jako składnik plastycznych materiałów wybuchowych. Za takimi kierunkami zastosowań BTNEM przemawiają wysokie parametry detonacyjne i dostateczna wrażliwość na bodźce mechaniczne.

Otrzymywanie BTNEM. Związek ten po raz pierwszy otrzymany został przez Wetterholma w 1951 roku [25]. Podstawowym substratem do otrzymywania BTNEM we wszystkich znanych dotychczas metodach jest trinitrometan (nitroform). BTNEM może być otrzymany na drodze kondensacji (w roztworze wodnym) mocznika z przygotowanym wcześniej 2,2,2-trinitroetanolem lub też przez wprowadzenie do roztworu wodnego nitroformu odpowiedniej ilości formaliny w celu otrzymania wodnego roztworu 2,2,2-trinitroetanolu i jego następną kondensację z mocznikiem



(3.75)

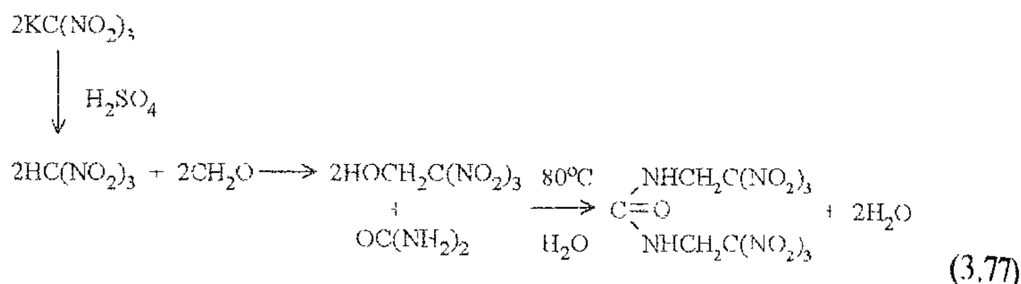
BTNEM powstaje także w wyniku kondensacji nitroformu w roztworze wodnym z przygotowanym wcześniej N,N′-dimetylolomocznikiem



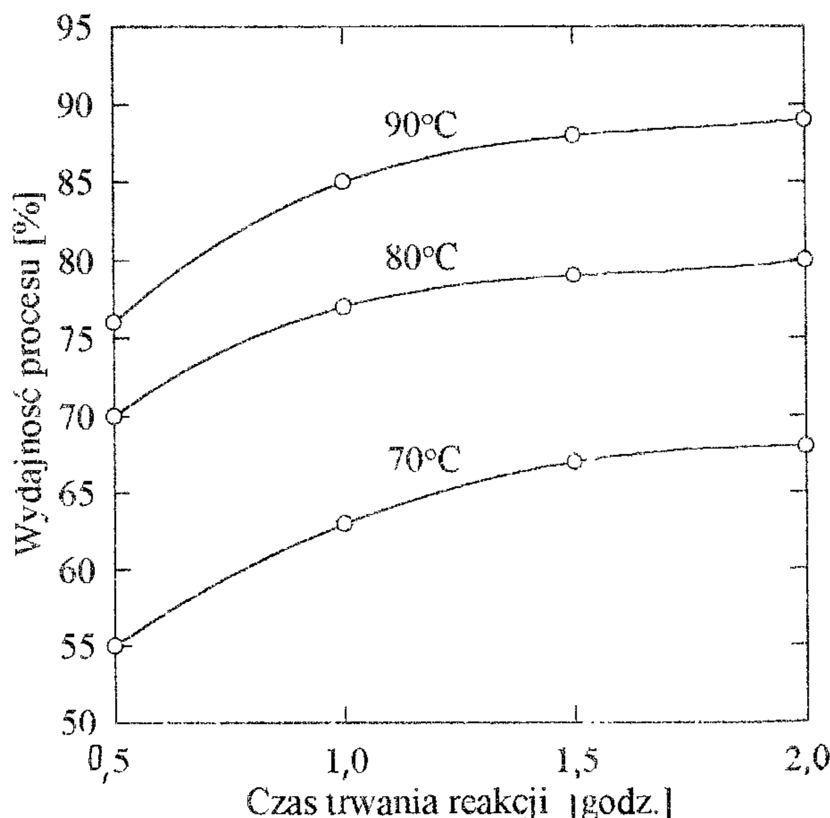
(3.76)

Wszystkie reakcje kondensacji należy prowadzić stosując 10÷15% wodne roztwory reagentów. Zwiększeniu wydajności BTNEM sprzyja użycie 10% nadmiaru mocznika (lub dimetylolomocznika) w stosunku do ilości wynikającej ze stechiometrii reakcji. Wydajność syntezy zależy ponadto od temperatury i czasu trwania procesu (rys. 3.3).

Substratem do syntezy BTNEM może być też sól potasowa nitroformu, która w reakcji z kwasem siarkowym daje nitroform



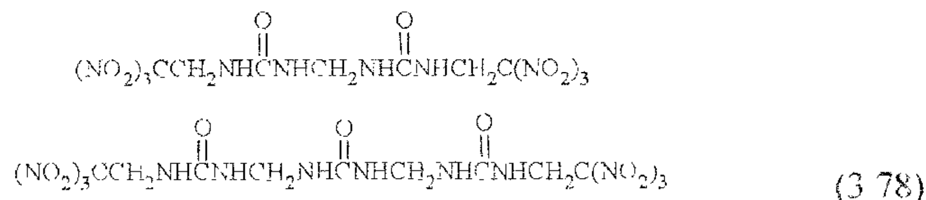
(3.77)



Rys. 3. 3. Wpływ temperatury i czasu trwania procesu na wydajność BTNEM [25]

Związek ten bez wyodrębnienia go z roztworu reakcyjnego zadaje się odpowiednią ilością formaliny, a produkt ich reakcji (trinitroetanol) kondensuje następnie z mocznikiem [24]. Sposób ten eliminuje konieczność przygoto-

wania czystego nitroformu i może być z powodzeniem stosowany w warunkach laboratoryjnych. Wydajność procesu w przeliczeniu na wyjściową sól potasową nitroformu dochodzi do 80% wydajności teoretycznej. Surowy produkt wszystkich metod syntezy zanieczyszczony jest zwykle produktami kondensacji o wzorach

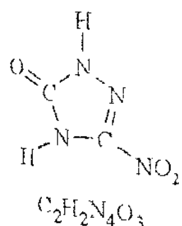


(3.78)

Substancje te rozpuszczają się trudniej w metanolu niż BTNEM i w związku z tym mogą być usunięte na drodze wielokrotnej krystalizacji produktu technicznego z tego rozpuszczalnika [25].

Od 1964 roku BTNEM był produkowany w Szwecji na skalę półprzemysłową. Proces prowadzono w aparaturze o działaniu ciągłym za wyjątkiem głównego reaktora pracującego periodycznie. Zdolność produkcyjna wynosiła 30 kg BTNEM/godz., a praktyczna wydajność procesu osiągała 85÷86% wydajności teoretycznej. Zaletą procesu jest niewykorzystywanie w produkcji kwasów oraz brak uciążliwych odpadów [25, 5].

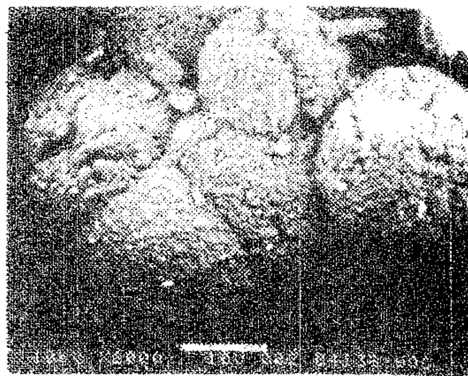
3.1.16. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) jest białą krystaliczną substancją topiącą się z rozkładem w temperaturze około 260°C. Gęstość jego kryształów wynosi 1,93 g/cm^3. Dobrze rozpuszcza się w gorącej wodzie i etanolu. Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w N-metylopirolidonie — 65 g NTO/100 g rozpuszczalnika w temperaturze 90°C. Z wszystkich tych rozpuszczalników (lub ich mieszanin) może być krystalizowany. Zależnie od warunków prowadzenia procesu krystalizacji średni rozmiar ziaren produktu może się zmieniać od 10 do 400 μm. Sferyczne polikryształy o średnicy 10÷30 μm, składające się z bardzo drobnych kryształów (1÷5 μm), można uzyskać przez wlanie roztworu NTO w N-metylopirolidonie do wody z lodem (rys. 3.4) Taka postać kryształów NTO jest bardzo korzystna z punktu widzenia maksymalizacji gęstości i parametrów detonacyjnych ładunków uzyskanych z tego materiału wybuchowego [29].



NTO krystalizowany z wody.



NTO krystalizowany z N-metylopirolidonu

Rys. 3.4. Wpływ warunków krystalizacji na rozmiar i topologię ziaren NTO [29]

NTO jest słabym kwasem (pKa = 3,67) i może tworzyć stabilne sole z zasadami organicznymi [30]. W pracy [31] opisano metody syntezy i niektóre właściwości fizyczne i wybuchowe soli amonowej NTO oraz soli tworzących się w jego reakcjach z hydrazyną, etylenodiaminą, guanidyną, a także mono-, di-, i triaminoguanidyną. Sole NTO ulegają rozkładowi w temperaturach 170÷260°C i są mało wrażliwe na uderzenie. Właściwości te oraz duża zawartość azotu (od 44 do 60% mas.) predysponują je do zastosowania w roli komponentów prochów i stałych paliw rakietowych.

NTO jest substancją stabilną i odporną termicznie. Metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) wykazano, że ogrzewanie NTO powoduje jego egzotermiczny rozkład w temperaturze 240°C. Do czasu osiągnięcia tej temperatury nie następuje znaczący ubytek masy próbki ani też nie występują żadne efekty cieplne związane z przemianami fazowymi [32].

Wrażliwość NTO na bodźce mechaniczne jest mniejsza niż wrażliwość trotylu (TNT), uznawanego za mało wrażliwy materiał wybuchowy. W próbie Kasta zainicjowanie NTO wymaga spadku odważnika o masie 2 kg z wysokości 260 cm [31]. Autorzy pracy [32] podają, że w skali, w której wrażliwość heksogenu (Hx) na uderzenie przyjęto jako równą 100, wrażliwość trotylu wynosi 221, a wrażliwość NTO jest równa 316 jednostek. W próbie wrażliwości na tarcie wykonanej na aparacie Petersa, NTO podobnie jak TNT nie ulega zainicjowaniu nawet przy maksymalnym możliwym obciążeniu (353 N). Energia wyładowania elektrostatycznego niezbędna do zainicjowania NTO jest równa 15 J, natomiast dla TNT czy Hx parametr ten wyrażany jest w milidżulach (odpowiednio 138 i 225 mJ) [32].

Pomimo małej wrażliwości NTO charakteryzuje się wysokimi parametrami detonacyjnymi. Zaprasowany do gęstości 1,871 g/cm^3 (97% gęstości kryształu) detonuje w ładunkach bez otoczek z prędkością 8120 m/s. Średni-

ca krytyczna ładunku NTO jest przy tym zaskakująco duża. Autorzy pracy [29] podają, że parametr ten dla grubokrystalicznego NTO (średni rozmiar krystalitów 250 μm) zaprasowanego do gęstości 1,87 g/cm^3 w ładunkach bez otoczki wynosi około 25 mm. Dla ładunków o gęstości 1,75÷180 g/cm^3 wykonanych z drobnokrystalicznego NTO (1÷10 μm) średnica krytyczna jest niższa od 13 mm, a parametry detonacyjne w tych warunkach są zbliżone do parametrów obliczeniowych (teoretycznych).

NTO jest wysokoenergetycznym i jednocześnie mało wrażliwym materiałem wybuchowym. Cechy te sprawiają, że jest proponowany jako zamiennik heksogenu w mieszaninach wybuchowych, dla których wymagana jest mała wrażliwość lub jako alternatywny materiał wybuchowy w stosunku do triaminotrinitrobenzenu (TATB), gdy wymagane są wysokie parametry detonacyjne przy jednoczesnym zachowaniu małej wrażliwości na bodźce mechaniczne i termiczne. Przykładowe mieszaniny wybuchowe, ilustrujące te kierunki zastosowań NTO, wraz z ich parametrami detonacyjnymi przedstawiono w tablicy 3.9.

Tablica 3.9

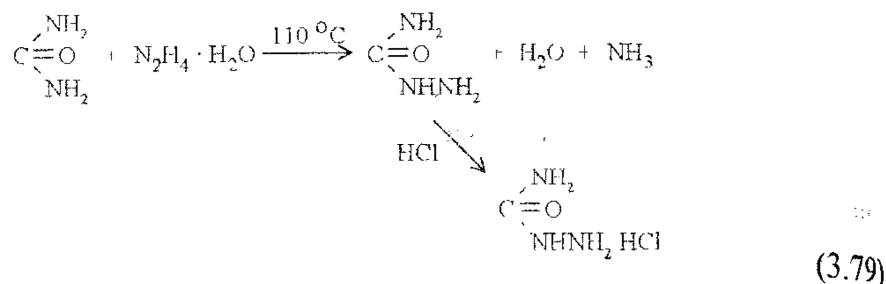
Charakterystyki mieszanin wybuchowych zawierających NTO [32, 33]

Lp.	Skład miesz. [% mas.]	Gęstość [g/cm^3]	Pręd. det. [m/s]	Śred. kryt. [mm]	Wraż. na uderzenie*	Wraż. na tarcie**
1.	NTO 40 TNT 60	-	7380	-	276	>353 N
2.	NTO 25 Hx 25 TNT 50	—	7450	—	186	>353 N
3.	Oktogen 47 NTO 25 Nitroguanidyna 10 Polimer 18	1,57	7750	10	—	—
4.	NTO 46 Oktogen 42 Polimer 12	1,70	8130	11	—	—
5.	NTO 45 Oktogen 35 Polimer 25	1,74	7990	10	—	—

* — wrażliwość na uderzenie podana w skali, w której wrażliwość Hx przyjęto za równą 100 jednostek; ** — wrażliwość na tarcie wyznaczona na aparacie Petersa

Otrzymywanie NTO. Związek ten został otrzymany w 1966 roku [29], jednak jego właściwości wybuchowe zostały dostrzeżone i opisane dopiero

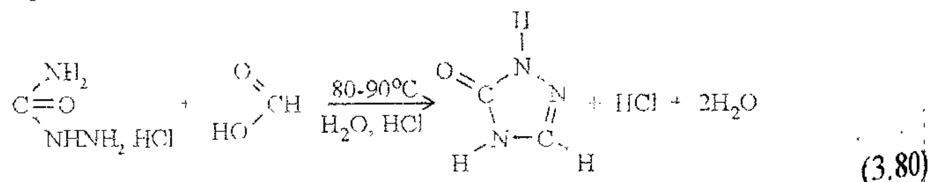
w . '88 roku [30]. NTO otrzymuje się w procesie trójetapowym, wychodząc z dostępnych w handlu substancji. Pierwszy etap to przygotowanie chlorowodorku semikarbazydu z mocznika, wodzianu hydrazyny i kwasu solnego



(3.79)

Reakcję prowadzi się pod chłodnicą zwrotną ogrzewając w temperaturze 110÷120°C mieszaninę mocznika i wodzianu hydrazyny w stosunku molowym 1:1,1. Po jej zakończeniu woda i nadmiar hydrazyny usuwana jest na drodze destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Powstały semikarbazyd przemywa się metanolem i zadaje kwasem solnym o stężeniu 32% [32].

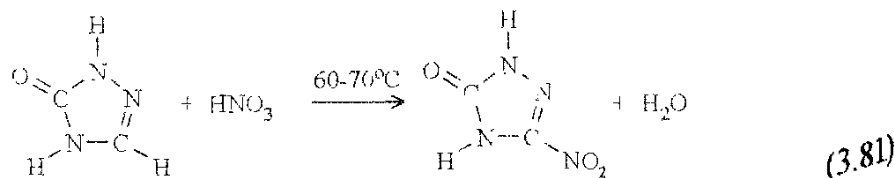
W drugim etapie otrzymuje się 1,2,4-triazol-5-on (TO) w reakcji chlorowodorku semikarbazydu (1 mol) z 90% kwasem mrówkowym (2,3 mole) w obecności katalitycznych ilości kwasu solnego. Reakcja zachodzi w temperaturze 80÷90°C i powinna być prowadzona do momentu zakończenia wydzielania się chlorowodoru



(3.80)

1,2,4-Triazol-5-on może być wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej przez oddestylowanie pod obniżonym ciśnieniem wody i nadmiarowego kwasu mrówkowego, bądź też przez zadanie jej 10% roztworem węglanu sodu. Wydzielony produkt należy przemyć niewielką ilością zimnej wody. Wydajność reakcji dochodzi do 80% wydajności teoretycznej.

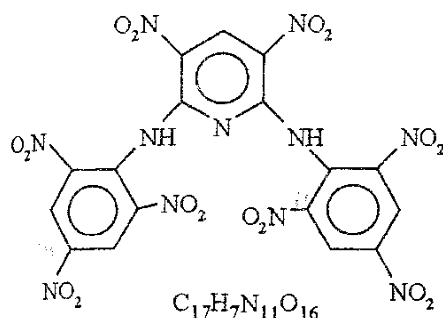
Nitrowanie TO do NTO polega na wprowadzeniu go do 80% kwasu azotowego [32] lub mieszaniny nitrującej zawierającej 70% HNO_3 i 96% H_2SO_4 w stosunku 85/15 [29]



(3.81)

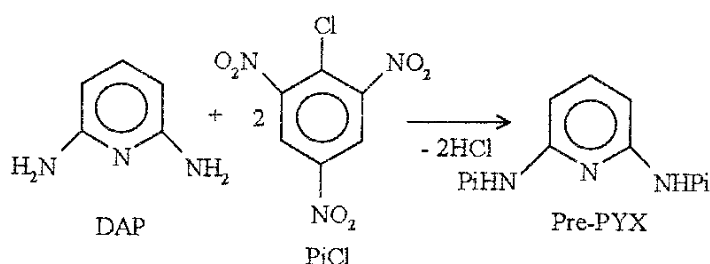
Reakcja zachodzi w temperaturze 60÷70°C i powinna być prowadzona jeszcze przez około 30 min po zakończeniu dodawania TO. Produkt strąca się po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej. Jego oczyszczanie polega na przemyciu niewielką ilością zimnej wody i następnej rekrystalizacji z tego rozpuszczalnika. Wydajność reakcji nitrowania TO wynosi 75÷85% wydajności teoretycznej [32].

3.1.17. 2,6-Bis-(pikryloamino)-3,5-dinitropirydyna (PYX)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. 2,6-Bis-(pikryloamino)-3,5-dinitropirydyna (PYX) jest krystaliczną substancją o gęstości 1,75 g/cm^3. Charakteryzuje się dużą odpornością termiczną. Jej próbki ogrzewane przez 6 godzin w temperaturze 260°C tracą 0,2÷0,5% swej masy [41]. Przy gęstości 1,75 g/cm^3 detonuje z prędkością 7380 m/s [42]. Jest interesującym materiałem wybuchowym ze względu na dużą odporność termiczną.

Otrzymywanie PYX. Związek ten został otrzymany przez Coburna i opatentowany w 1972 roku [43]. Zmodyfikowane metody syntezy PYX opisano w patentach z 1980 r. [44] i 1984 r. [45]. We wszystkich proponowanych metodach synteza PYX realizowana jest w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadza się pikrylowanie 2,6-diaminopirydyny (DAP) chlorkiem pikrylu (PiCl) do 2,6-bis-(pikryloamino)-pirydyny (Pre-PYX)

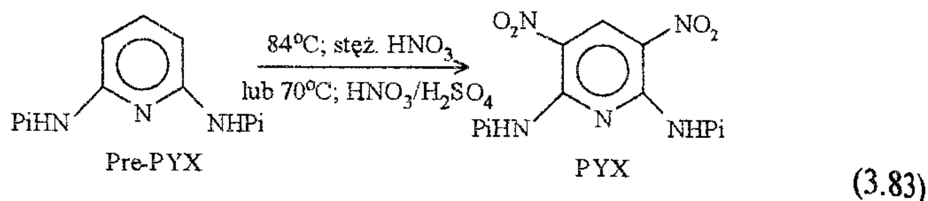


(3.82)

W sposobie opisanym przez Coburna [43] pikrylowanie DAP prowadzi się w dimetyloformamidzie w obecności fluorku sodu w temperaturze 115°C, natomiast w metodzie Hudsona [45] pikrylowanie zachodzi we wrzącym izopropanolu w obecności węglanu magnezu. W obydwu metodach wydajność surowego produktu dochodzi do około 90% wydajności teoretycznej. Zgodnie z polskim patentem [44], reakcję DAP z chlorkiem pikrylu można pro-

wadzić w ksylenie w obecności tlenku lub wodorotlenku magnezu. Sposób ten zapewnia otrzymanie surowego Pre-PYX z wydajnością 93%, o czystości umożliwiającej nitrowanie go bez konieczności dodatkowego oczyszczania.

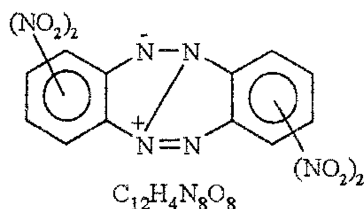
W drugim etapie Pre-PYX poddawany jest nitrowaniu za pomocą dymiącego HNO_3 [43,45] lub mieszaniną nitrującą zawierającą 50% HNO_3 i 50% H_2SO_4 [44]



(3.83)

Zastosowanie dymiącego kwasu azotowego umożliwia otrzymanie PYX z wydajnością 70÷80%, natomiast użycie mieszaniny nitrującej daje surowy produkt z wydajnością 91% w stosunku do wydajności teoretycznej. Po procesie oczyszczania wydajność PYX osiąga 85% [41].

3.1.18. Tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (TACOT)

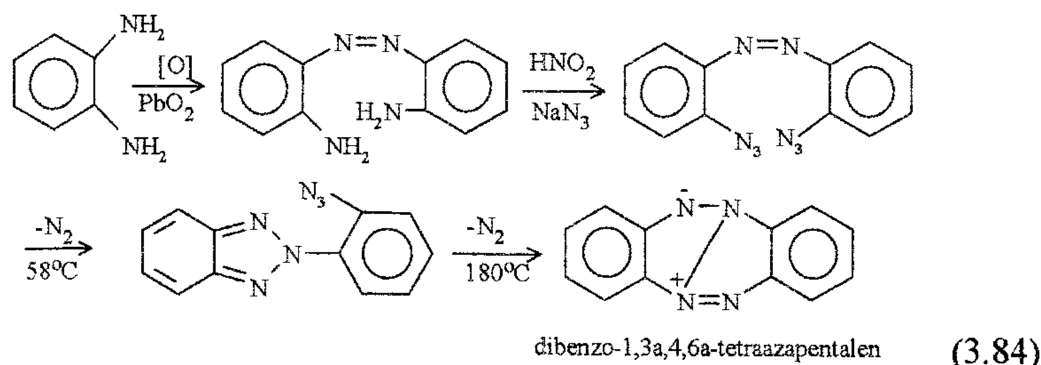


Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Techniczny tetranitro-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (TACOT) stanowi mieszaninę izomerów zawierających w obydwu pierścieniach benzenu po dwie grupy nitrowe umieszczone względem siebie w pozycjach *orto*, *meta* i *para*. TACOT jest substancją krystaliczną, zabarwioną na pomarańczowo i topiącą się w temperaturze 410°C. Gęstość jego kryształów wynosi 1,85 g/cm^3 [10]. Nie rozpuszcza się w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych; jego nasycony roztwór w acetonie ma stężenie 0,01%. TACOT rozpuszcza się w 95% kwasie azotowym, a także jest rozpuszczalny w nitrobenzenie i dimetyloformamidzie [40].

Ze względu na ekstremalnie dużą odporność termiczną (najwyższą ze wszystkich znanych organicznych związków wybuchowych) jest niezwykle interesującym materiałem wybuchowym. TACOT wytrzymuje ogrzewanie bez zauważalnych oznak rozkładu, przez 10 minut w temperaturze 350°C i przez 10 godzin w temperaturze 315°C. W temperaturze 275°C może być przetrzymywany przez 4 doby [40]. Wrażliwość TACOT-u na bodźce mechaniczne jest porównywalna z wrażliwością dinitrobenzenu. Graniczny ładunek inicjujący z azydku ołowiu jest przy tym względnie mały —

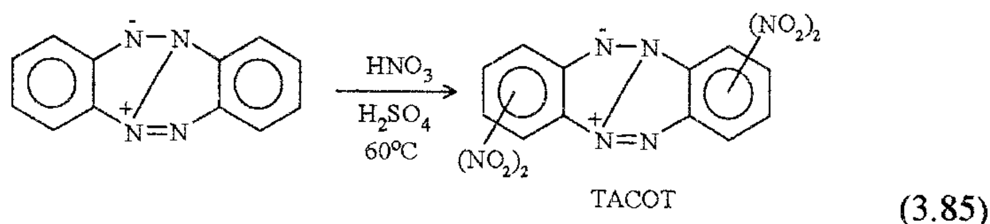
0,01÷0,03 g. Bilans tlenowy (ok. –74%) i parametry tego materiału wybuchowego są zbliżone do odpowiednich wartości dla trotylu. Przy gęstości 1,85 g/cm^3 TACOT detonuje z prędkością 7200 m/s [10].

Otrzymywanie TACOT-u. Związek ten został po raz pierwszy opisany w 1960 roku. Otrzymywany jest przez bezpośrednie nitrowanie dibenzo-1,3a, 4,6a-tetraazapentalenu, który z kolei powstaje z *orto*-diaminobenzenu w wyniku następującego łańcucha reakcji



(3.84)

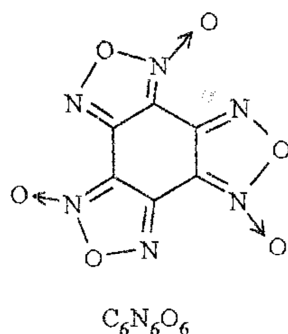
Nitrowanie dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenu polega na wprowadzeniu 30 części masowych dymiącego kwasu azotowego do 1 części substratu rozpuszczonego w stężonym kwasie siarkowym. Po 15 minutach mieszaninę ogrzewa się do 60°C i utrzymuje w niej przez następne 15 minut



(3.85)

Następnie zabarwioną na pomarańczowo mieszaninę poreakcyjną wylewa się na wodę z lodem. Wytrącony TACOT oczyszcza się przez krystalizację z dimetyloformamidu [10].

3.1.19. Benzotrifuroksan (BTF)



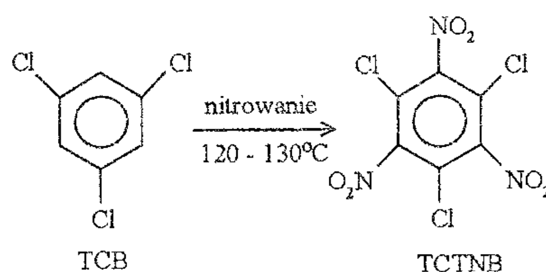
$C_6N_6O_6$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Benzotrifuroksan (BTF) jest stabilną, niehigroskopijną substancją o gęstości 1,901 g/cm^3, topiącą się w temperaturze 197°C [37]. Jego wrażliwość na bodźce mechaniczne jest zbliżona do wrażliwości pentrytu, ale jednocześnie charakteryzuje się większą odpornością termiczną i w związku z tym proponuje się go jako zastępczy materiał wybuchowy w stosunku do tego ostatniego. BTF jest wysokoenergetycznym materiałem wybuchowym o parametrach detonacyjnych porównywalnych z parametrami materiałów wybuchowych na bazie oktogenu [46]. Eksperymentalne ciepło detonacji BTF (ładunek o masie 22 g i gęstości 1,84 g/cm^3) wynosi 5904 kJ/kg. W produktach detonacji 1 mola tego materiału wybuchowego występuje 2,93 mola N_2; 1,56 mola CO_2; 2,87 mola CO i 1,57 mola węgla [37]. Duże ciepło detonacji i brak wodoru w cząsteczce sprawiają, że materiał ten charakteryzuje się wyjątkowo wysoką temperaturą detonacji. Obliczona wartość tego parametru wynosi około 4700 K. BTF zaprasowany do gęstości 1,859 g/cm^3 detonuje z prędkością 8480 m/s. Ciśnienie jego detonacji wynosi 36 GPa [47,48].

Interesujące i rzadko spotykane właściwości BTF jako materiału wybuchowego (brak wodoru w cząsteczce, wysokie parametry detonacyjne) powodują, że proces jego detonacji jest częstym obiektem badań. Proponuje się między innymi wykorzystanie go do detonacyjnej syntezy ultradyspersyjnego diamentu. Występowaniu tej odmiany węgla w produktach detonacji BTF sprzyja wysoka temperatura jego detonacji.

Otrzymywanie BTF. Benzotrifuroksan został otrzymany w 1931 roku na drodze ogrzewania 1,3,5-triazydo-2,4,6-trinitrobenzenu (TATNB) [10]. Do chwili obecnej ogrzewanie *orto*-azydonitroarenów jest ogólną metodą syntezy związków benzofuroksanowych [46].

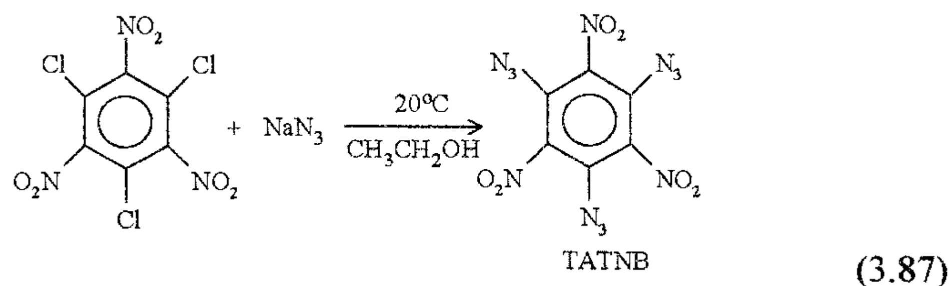
Wyjściowym związkiem do syntezy BTF jest 1,3,5-trichlorobenzen (TCB), który najpierw poddaje się nitrowaniu do 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzenu (TCTNB)



(3.86)

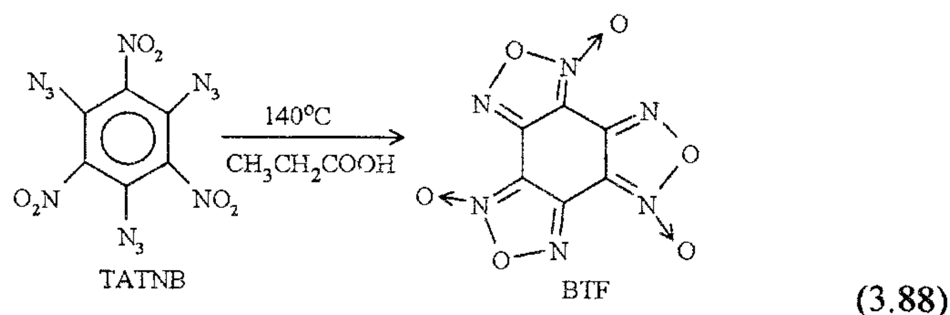
Nitrowanie prowadzi się za pomocą dymiącego kwasu azotowego lub przy wykorzystaniu mieszanin nitrujących zawierających stężony kwas azotowy i siarkowy albo azotan sodu i 20% oleum. Reakcja zachodzi w temperaturze 120÷130°C [46].

W drugim etapie TCTNB, wprowadzany małymi porcjami w temperaturze pokojowej do roztworu azydku sodu w 95% etanolu, daje 1,3,5-triazydo-2,4,6-trinitrobenzen (TATNB)



(3.87)

Strącony TATNB wprowadza się do dużego nadmiaru kwasu propionowego (CH_3CH_2COOH) i całość ogrzewa do temperatury 140°C. Po zakończeniu wydzielania się azotu mieszanina poreakcyjna jest chłodzona i powoli mieszana z dużą ilością wody

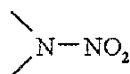


(3.88)

Surowy produkt jest oczyszczany przez krystalizację z benzenu. Tworzący się przy tym kompleks BTF-benzen ulega dekompozycji podczas ogrzewania go w temperaturze 80°C pod obniżonym ciśnieniem, uwalniając BTF o wysokiej czystości [46].

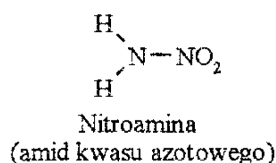
3.2. Ogólna charakterystyka nitroamin ($N—NO_2$)

Nitroaminy zawierają grupę nitrową związaną z azotem



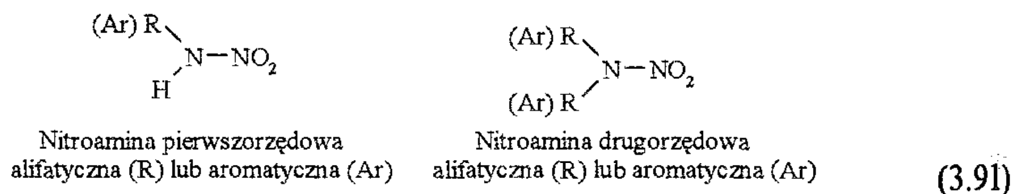
(3.89)

a zatem wszystkie nitroaminy można rozpatrywać jako pochodne najprostszej nitroaminy nieorganicznej — amidu kwasu azotowego



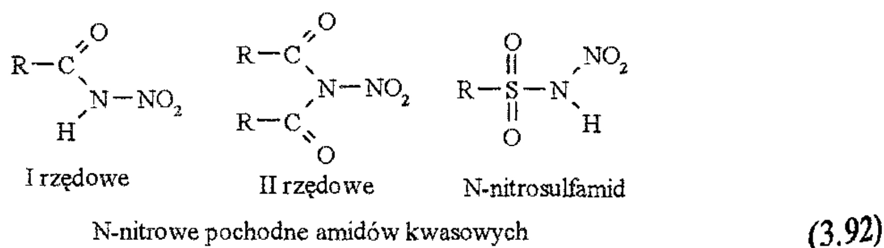
(3.90)

Jeżeli jeden z wodorów grupy aminowej zostanie zastąpiony grupą alkilową lub arylową otrzymamy nitroaminy pierwszorzędowe, natomiast podstawienie obydwu wodorów prowadzi do nitroamin drugorzędowych



(3.91)

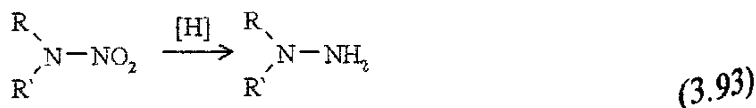
Do nitroamin zaliczane są również nitroamidy pierwszo- i drugorzędowe



(3.92)

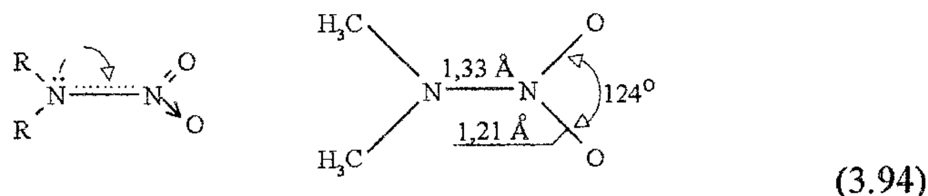
oraz pochodne sulfonowe, w których w miejsce grup R, Ar została wprowadzona grupa karboksylowa czy sulfonowa.

Budowa nitroamin została ustalona metodami chemicznymi i potwierdzona w badaniach rentgenograficznych. W wyniku redukcji nitroamin otrzymuje się pochodne hydrazyny



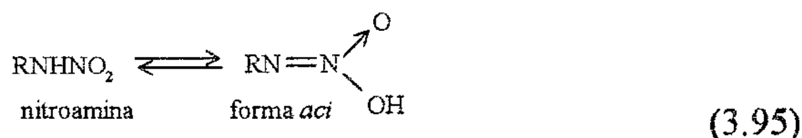
(3.93)

co świadczy o występowaniu w nitroaminach wiązania azot-azot pomiędzy grupą nitrową i aminową. Dalszym dowodem istnienia tego wiązania jest fakt, że pierwszorzędowe nitroaminy można otrzymać przez utlenienie związków diazowych [5, 10, 23]. Rentgenograficzne analizy prostych N-nitroamin wykazały, że atomy azotu ugrupowania N—NO_2 leżą w jednej płaszczyźnie, oraz że rząd wiązania N—N jest większy od jedności



(3.94)

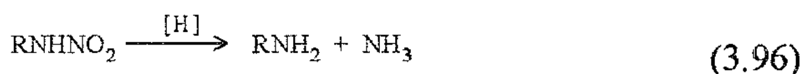
Udział wolnej pary elektronowej azotu aminowego w tworzeniu dodatkowego wiązania N—N sprawia, że nitroaminy nie wykazują zupełnie właściwości zasadowych, a wręcz odwrotnie — pierwszorzędowe nitroaminy są kwasami i mogą tworzyć sole oraz pochodne O-alkilowe. Na tej podstawie przyjęto możliwość występowania równowagi tautomerycznej prowadzącej do utworzenia formy kwasowej *aci*, nazywanej izonitroaminą



(3.95)

Pierwszorzędowe nitroaminy są kwasami o mocy zbliżonej do kwasów karboksylowych.

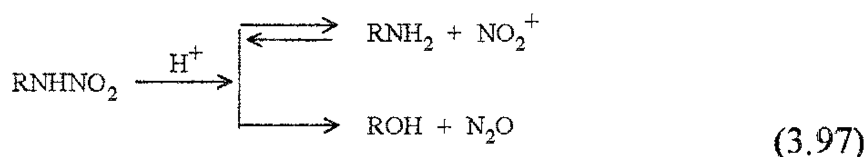
Charakterystyczną reakcją nitroamin jest ich redukcja wodorem. Energiczna redukcja prowadzi do zerwania wiązania N—N i utworzenia aminy i amoniaku



$$RNHNO_2 \xrightarrow{[H]} RNH_2 + NH_3 \quad (3.96)$$

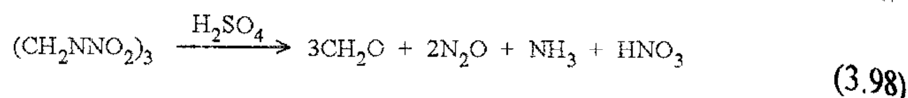
Łagodniejsze warunki dają różne produkty, w tej liczbie pochodne hydrazyny

Kwas siarkowy oraz inne silne kwasy rozkładają nitroaminy



(3.97)

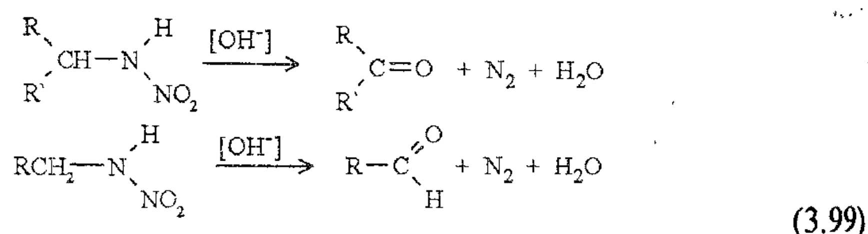
Rozkładowi na kation nitroniowy i aminę ulegają szczególnie łatwo pierwszorzędowe nitroaminy. Drugorzędowe nitroaminy są odporne na działanie kwasu siarkowego i ich rozkład może być przeprowadzony tylko w podwyższonej temperaturze. Stężony kwas siarkowy powoduje rozkład alifatycznych i heterocyklicznych nitroamin objawiający się burzliwym wydzielaniem się tlenków azotu, np. dla heksogenu zachodzi reakcja



$$(CH_2NNO_2)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} 3CH_2O + 2N_2O + NH_3 + HNO_3 \qquad (3.98)$$

Takie zachowanie się nitroamin w środowisku kwasu siarkowego nie pozwala w wielu przypadkach stosować do nitrowania amin mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

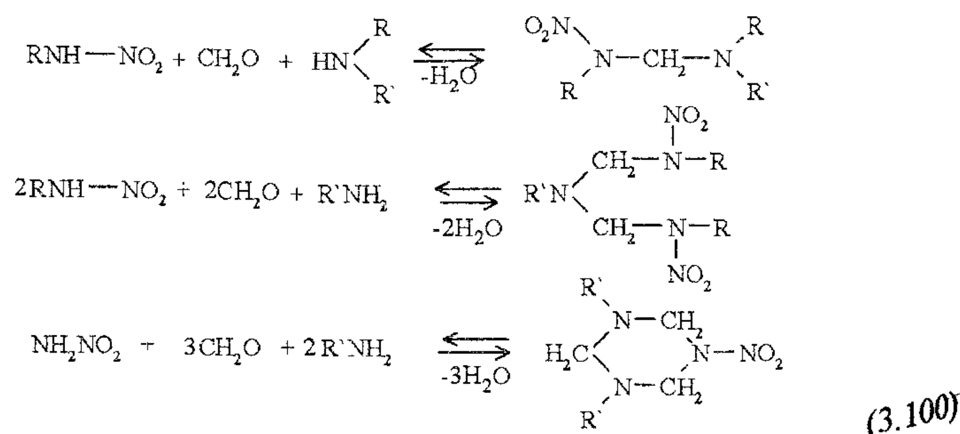
Wobec zasad większość nitroamin jest dość trwała. Dopiero gotowanie z kilku lub kilkunastoprocentowymi roztworami NaOH prowadzi do rozkładu



(3.99)

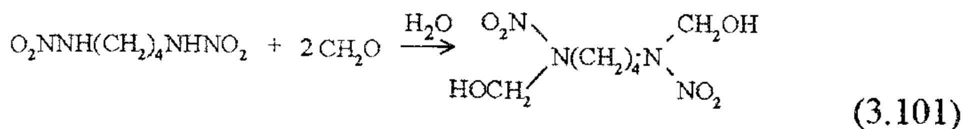
Stężenie zasady niezbędne do wywołania rozkładu zależy od właściwości rodników R i R′; im większa jest ich elektrofilowość i kwasowość nitroaminy, tym reakcja zachodzi łatwiej.

Pierwszorzędowe nitroaminy, podobnie jak nitroalkany (por. reakcja 3.8), reagują z formaldehydem i pierwszo- lub drugorzędowymi aminami. Cykliczne nitroaminy tworzą się w reakcji NH_2NO_2 z formaldehydem i pierwszorzędowymi aminami [5, 10, 23]



(3.100)

Obecność jonów H^+ w środowisku reakcji przesuwa w prawo równowagi zapisane równaniami (3.100). Z samym formaldehydem w środowisku zasadowym, pierwszorzędowe nitroaminy tworzą metylolonitroaminy [5, 10, 23, 51]



$$O_2NNH(CH_2)_4NHNO_2 + 2\,CH_2O \xrightarrow{H_2O} (O_2N)(HOCH_2)N(CH_2)_4N(CH_2OH)(NO_2) \quad (3.101)$$

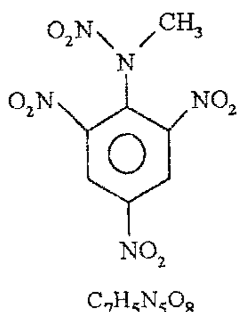
Właściwości spektralne nitroamin. W widmach UV nitroamin podobnie jak w widmach innych związków nitrowych obserwuje się pasmo przejścia $n \rightarrow \Pi^*$. Ma ono jednak wyższe natężenie $\varepsilon_{max} = 5500 \div 7000$ i jest położone w zakresie 225÷240 nm, np. dla $(CH_3)_2N—NO_2$ w dioksanie $\lambda_{max} = 240$ nm, $\varepsilon_{max} = 6300$ [12, 14, 51].

Widma IR. Pasma drgań asymetrycznych i symetrycznych grupy nitrowej w nitroaminach leżą w zakresach 1660÷1515 cm^{-1} i 1350÷1250 cm^{-1}. W widmach nitroamidów i niektórych innych N-nitrozwiązków występuje pasmo o średniej intensywności w okolicach 780÷760 cm^{-1} przypisane deformacyjnym drganiom grupy NO_2. Słabe pasma absorpcyjne drgań walencyjnych wiązania N—N w pierwszorzędowych nitroaminach obserwuje się w zakresie 1000÷950 cm^{-1}, natomiast pasmo wiązania C—N występuje w okolicy 1090 cm^{-1} [12÷14, 51].

Właściwości wybuchowe. Nitroaminy posiadają korzystniejszy bilans tlenowy niż związki C-nitrowe. Ugrupowanie $N—NO_2$ w trakcie rozkładu wybuchowego daje dwukrotnie większą objętość azotu niż w przypadku ugrupowania $C—NO_2$. Ponadto, duża gęstość nitroamin i nierzadko ujemne ciepło tworzenia sprawiają, że w grupie nitroamin występują materiały wybuchowe o wysokich parametrach detonacyjnych. Heterocykliczne nitroaminy (np. heksogen i oktogen) charakteryzują się dużą odpornością termiczną i zadowalającą trwałością chemiczną. Z tych względów są stosowane jako podstawowe składniki wielu mieszanin wybuchowych oraz jako składniki stałych paliw rakietowych. Wszystkie nitroaminy posiadają wyższą wrażliwość na bodźce mechaniczne niż trinitrowe pochodne związków aromatycznych i dlatego większość z nich stosowana jest w postaci flegmatyzowanej.

Produkcja nitroamin, wskutek ich dużej wrażliwości na oddziaływania mechaniczne i termiczne oraz skłonności do przejścia palenia w detonację, jest znacznie bardziej niebezpieczna niż w przypadku związków C-nitrowych.

3.2.1. 2,4,6-Trinitrofenylo-N-metylonitroamina (tetryl)

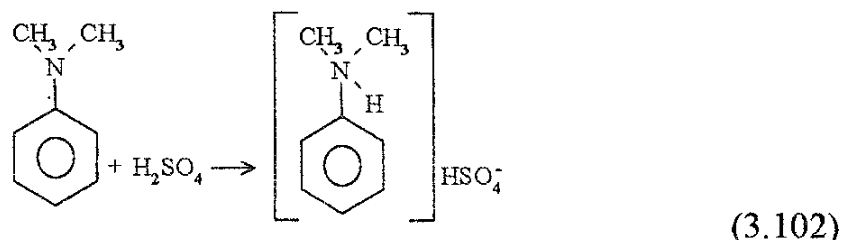


Tetryl jest przykładem aromatycznej nitroaminy, która do lat pięćdziesiątych zaliczana była do podstawowych kruszących MW przeznaczonych do wyrobu detonatorów i ładunków wtórnych spłonek detonujących. Powodem dużego znaczenia tetrylu były wyższe od trotylu parametry detonacyjne i jego większa wrażliwość na pobudzenie. W obecnych czasach rola tetrylu wyraźnie zmalała. Stało się to możliwe dzięki rozpowszechnieniu bardziej energetycznych MW takich jak heksogen i pentryt.

Właściwości fizyczne i chemiczne [5, 23]. Produkt krystaliczny o barwie jasnożółtej. Temperatura topnienia — 129,45°C (z rozkładem), gęstość — 1,73 g/cm^3. Nierozpuszczalny praktycznie w wodzie (0,008 g w 100 g w 25°C) [23]. Łatwo rozpuszcza się w acetonie i stosunkowo dobrze w benzenie i dichloroetanie. Tetryl jest odporny na działanie rozcieńczonych kwasów. Pod wpływem kwasu siarkowego w obecności metalicznej rtęci następuje oderwanie N-nitrogrupy, a na skutek działania silnych reduktorów (Sn + HCl) powstaje 2,4,6-trinitrofenol. Rozcieńczone alkalia, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, powodują hydrolizę grupy nitroaminowej z utworzeniem odpowiedniego pikrynianu. Tetryl ulega rozkładowi na skutek działania wodnych roztworów siarczanu sodu, tiosiarczanu sodu i siarczku sodu. Ostatnią reakcję wykorzystuje się do niszczenia odpadków tetrylu. Tetryl jest substancją toksyczną. Szczególnie narażone są na jego działanie drogi oddechowe i skóra. Wdychanie pyłu powoduje zatrucia, a kontakt przez skórę wywołuje egzemę.

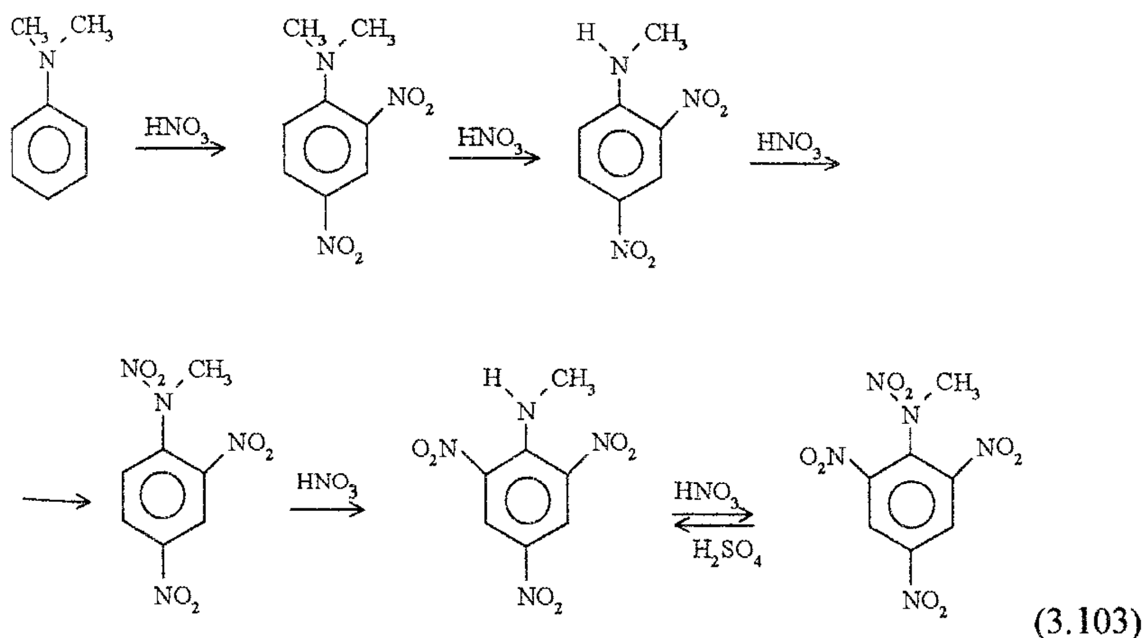
Właściwości wybuchowe [5, 40]. Ciepło wybuchu wynosi 4773 kJ/kg, ciepło tworzenia — 195,4 kJ/kg, temperatura pobudzenia 185÷195°C, objętość właściwa produktów wybuchu — 800 dm^3/kg, prędkość detonacji 7,85 km/s przy gęstości $\rho = 1{,}71$ g/cm^3, kruszność wg Hessa 19 mm, wrażliwość na uderzenie wyższa od trotylu — wybucha przy spadku młota o masie 2 kg z wysokości 40 cm. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym 410 cm^3.

Otrzymywanie i budowa [5]. Najstarszą i najczęściej stosowaną metodą otrzymywania tetrylu jest znany od 1877 r. (Mertens) sposób działania stężonym kwasem azotowym na dimetyloanilinę rozpuszczoną w kwasie siarkowym. W pierwszym etapie powstaje siarczan dimetyloaniliny, który chroni grupy metylowe przed utleniającym działaniem kwasu azotowego i umożliwia nitrowanie w pierścieniu



(3.102)

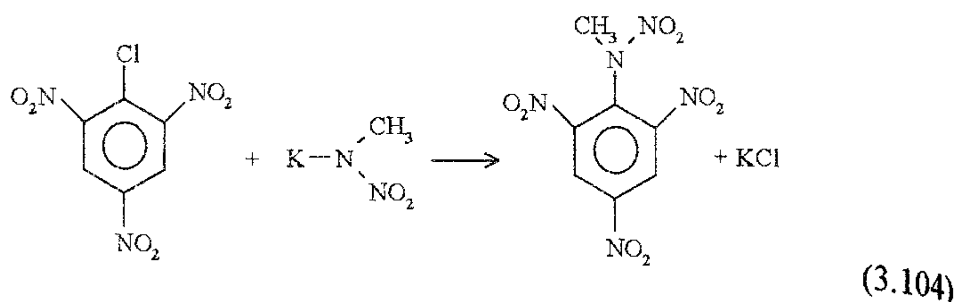
Do utworzenia siarczanu dimetyloaniliny wystarczy w przybliżeniu równoważna dimetyloaminie ilość kwasu, ale w praktyce stosuje się dziesięciokrotny nadmiar kwasu gwarantujący rozpuszczenie siarczanu i zapobiegający rozcieńczaniu kwasu azotowego podczas nitrowania. W rzeczywistości reakcji nitrowania ulega dimetyloanilina a nie jej siarczan, czego dowodem jest podstawienie grup nitrowych w pozycje *orto* i *para* (kierunkowe działanie grupy aminowej), a nie w pozycję *meta* odpowiadającą działaniu grupy $[N(CH_3)_2H]^+$. Mechanizm reakcji tworzenia tetrylu jest następujący



(3.103)

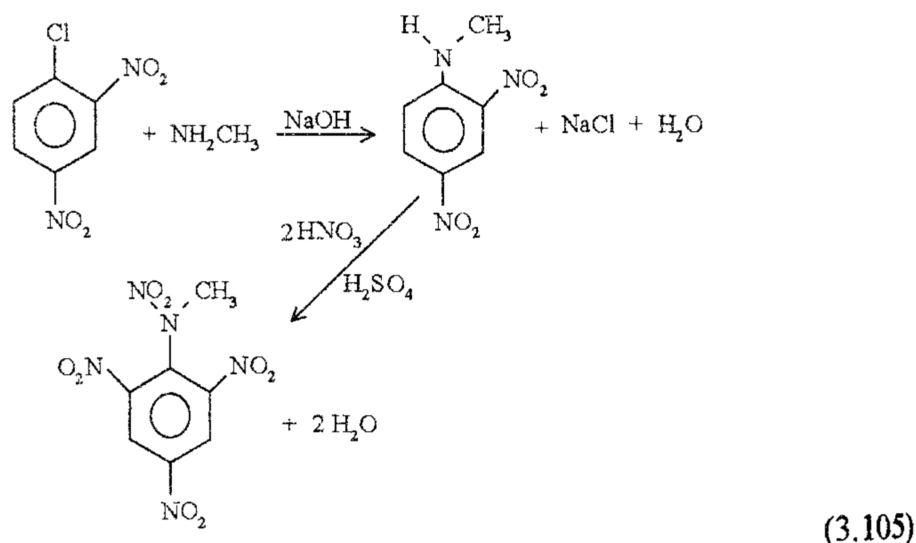
Nitrowanie prowadzi się w temperaturze 60÷70°C wprowadzając roztwór siarczanu dimetyloaniliny do kwasu azotowego. Energiczne mieszanie gwarantuje szybkie przereagowanie surowców. Znacznie niższe temperatury (30÷40°C) zalecane dawniej w obawie przed zesmoleniem tetrylu powodowały nagromadzenie niecałkowicie znitrowanego produktu i niebezpieczeństwo niekontrolowanego rozkładu.

Budowa tetrylu została potwierdzona jeszcze w ubiegłym stuleciu przez Romburgha, bowiem uzyskał on tetryl w wyniku działania soli potasowej metylonitroaminy na chlorek pikrylu



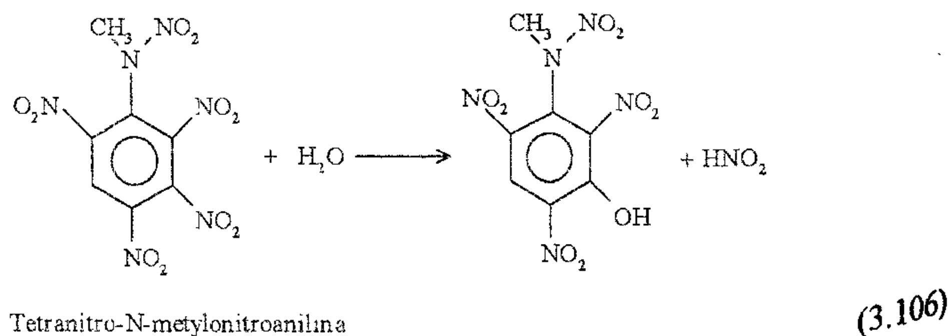
(3.104)

Tetryl można również otrzymywać przez nitrowanie produktu reakcji dinitro-chlorobenzenu i metyloaminy



(3.105)

W powyższej metodzie uzyskuje się większą wydajność (95%) i bardziej czysty produkt niż z procesu Martensa. Główne zanieczyszczenie surowego tetrylu stanowi kwas ponitracyjny zaokludowany między kryształami i tetranitro-N-metyloaniliną, która łatwo ulega hydrolizie tworząc trinitrową pochodną fenolu — silny kwas, łatwo reagujący z metalami z utworzeniem związków bardzo wrażliwych na bodźce mechaniczne. Zanieczyszczenia te obniżają trwałość tetrylu

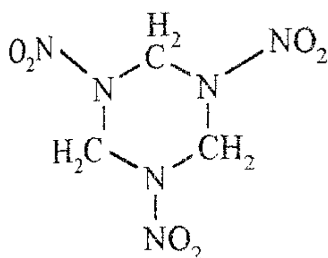


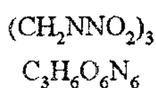
Tetranitro-N-metylonitroanilina

(3.106)

Oczyszczanie tetrylu polega na wielokrotnym wymywaniu wodą, najpierw zimną a potem gorącą, gdyż pochodna tetranitrowa rozpuszcza się w niej. Wymyty produkt przekrystalizowuje się z benzenu lub acetonu.

3.2.2. 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacykloheksan, (heksogen, cyklotrimetylenotrinitroamina, cyklonit, Hx, RDX)

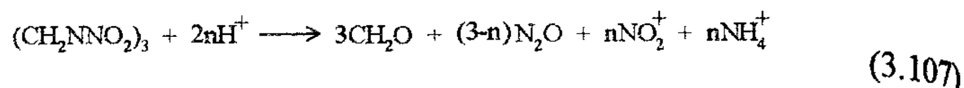




Heksogen stanowi przykład cyklicznej nitroaminy alifatycznej. Zaliczany jest do najbardziej energetycznych MW kruszących. Po raz pierwszy został otrzymany przez Lenzego w 1897 roku, lecz wówczas proponowano stosować go jako środek leczniczy. Dopiero Henning (1916) i Herz (1920) zwrócili uwagę na właściwości wybuchowe heksogenu i podali opis jego otrzymywania. Od tego czasu zainteresowanie heksogenem zaczęło systematycznie rosnąć. Zwłaszcza w okresie II wojny światowej obserwowano rozwój metod otrzymywania heksogenu, badań jego właściwości, a także możliwości zastosowań. W owym czasie heksogen stał się najbardziej poszukiwanym MW. Przyczyną tego zainteresowania były uzyskane dzięki niemu najwyższe do tego czasu parametry detonacyjne, wysoka trwałość, stosunkowo prosta technologia i szeroka baza surowcowa umożliwiająca masową produkcję heksogenu.

Właściwości fizyczne [5, 23]. Heksogen jest białą substancją krystaliczną bez smaku i zapachu. Jego gęstość wynosi 1,82 g/cm^3, a temperatura topnienia 204,5°C. Praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie, bowiem jego rozpuszczalność w temperaturze 0°C równa jest 0,01%, a w temperaturze 100°C — 0,015 %. W większości cieczy organicznych, takich jak alkohole metylowy i etylowy, eter dietylowy, chloroform, dimetyloformamid rozpuszcza się z trudem i w nieznacznych ilościach. Najlepszym rozpuszczalnikiem, z którego krystalizuje się heksogen jest aceton. W stopionym trotylu rozpuszcza się 8,2% w 100°C. Z nitrogliceryną heksogen tworzy plastyczną mieszaninę, a z wieloma związkami organicznymi powstają mieszaniny eutektyczne.

Właściwości chemiczne [23]. Heksogen nie oddziałuje na metale, z rozcieńczonymi kwasami nie reaguje, a stężony kwas siarkowy powoduje jego rozkład według równania

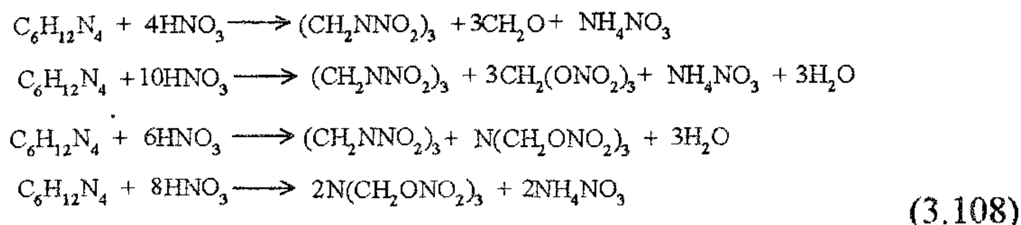


$$(CH_2NNO_2)_3 + 2nH^+ \longrightarrow 3CH_2O + (3-n)N_2O + nNO_2^+ + nNH_4^+ \quad (3.107)$$

Pod wpływem działania alkaliów rozpuszczonych w wodnym roztworze acetonu, następuje hydroliza heksogenu z wydzieleniem azotanu amonowego i formaldehydu. Duża szybkość tej reakcji jest wykorzystywana do mycia aparatury, w której produkowano heksogen. Częściowa hydroliza heksogenu może także zachodzić podczas gotowania z wodą w autoklawie, w temperaturze powyżej 140°C.

Właściwości wybuchowe [5, 40]. Ciepło tworzenia heksogenu wynosi — 89,25 kJ/mol. Wrażliwość na uderzenie wg standardowej próby Kasta — 80%, co plasuje go pomiędzy trotylem (mniej wrażliwym) i pentrytem. Pod względem trwałości termicznej przewyższa oba te materiały, a jego wrażliwość na pobudzenie do detonacji jest wyraźnie mniejsza niż pentrytu i wyższa od tetrylu. Ciepło wybuchu — 5500 kJ/kg. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowiowym — 480 cm^3. Prędkość detonacji (przy gęstości 1,78 g/cm^3) — 8780 m/s, a temperatura pobudzenia 230°C. Objętość właściwa gazowych produktów wybuchu wynosi 910 dm^3.

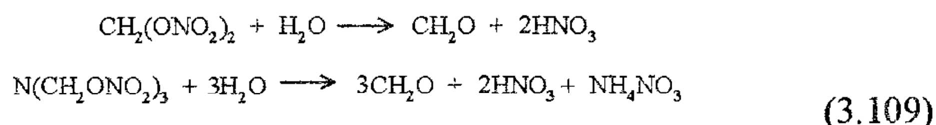
Otrzymywanie heksogenu [5]. Najstarszą i najprostszą metodą wytwarzania heksogenu jest nitroliza (nitrowanie z częściową hydrolizą — rozpadem cząsteczki) heksaminy za pomocą stężonego kwasu azotowego w temperaturze 20÷30°C. Zaleca się stężenie co najmniej 93% HNO_3, ponieważ kwas w zakresie stężeń 60÷80% HNO_3 powoduje rozkład heksaminy. Ze zwiększeniem stężenia kwasu rośnie wydajność heksogenu. Maksymalną wydajność, przy stężeniu 97% osiąga się przy stosunku molowym HNO_3/heksamina = 21:1. Przy niższych stężeniach kwasu także można otrzymać heksogen, ale wówczas stosunek molowy kwasu do urotropiny powinien być dostatecznie wysoki. Również szybkość nitrolizy rośnie ze wzrostem powyższego wskaźnika molowego. Ponieważ wysoki nadmiar kwasu azotowego podraża koszty wytwarzania RDX, w prakryce przemysłowej stosuje się wskaźnik molowy 22:1, co odpowiada 10 częściom masowym 98% HNO_3 na 1 część urotropiny. Reakcje nitrolizy heksaminy można w ogólnej postaci zapisać następująco



$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2O + NH_4NO_3$$
$$C_6H_{12}N_4 + 10HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 3CH_2(ONO_2)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$C_6H_{12}N_4 + 6HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + N(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O$$
$$C_6H_{12}N_4 + 8HNO_3 \longrightarrow 2N(CH_2ONO_2)_3 + 2NH_4NO_3$$

(3.108)

Produkty uboczne reakcji stosunkowo trwałe w stężonym kwasie, lecz przy rozcieńczaniu wodą ulegają zmydleniu

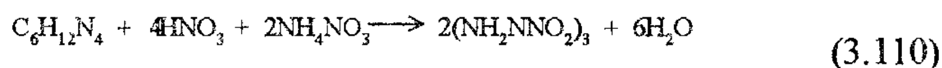


$$CH_2(ONO_2)_2 + H_2O \longrightarrow CH_2O + 2HNO_3$$
$$N(CH_2ONO_2)_3 + 3H_2O \longrightarrow 3CH_2O + 2HNO_3 + NH_4NO_3$$

(3.109)

W praktyce proces realizowany jest w ten sposób, że do ochłodzonego kwasu wsypuje się powoli heksaminę, a po przereagowaniu całej ilości, wylewa się zawartość nitratora do zimnej wody. Zawiesinę wykrystalizowanego heksogenu odsącza się na filtrze od rozcieńczonego kwasu i zanieczyszczeń, kilkakrotnie przemywa zimną wodą i przesyła do oczyszczania przez gotowanie i podwodne rozdrabnianie w specjalnych młynkach tarczowych. Oczyszczony wstępnie heksogen, w stanie wilgotnym kieruje się do krystalizacji polegającej na rozpuszczeniu RDX w acetonie i wytrącenie kryształów wodą. Przekrystalizowany heksogen, przeznaczony do wyrobu ładunków prasowanych powinien mieć obniżoną wrażliwość na bodźce mechaniczne. W tym celu poddaje się go operacji flegmatyzacji, która polega na pokryciu kryształów MW warstewką wosku. Wosk stapia się w gorącej wodzie, dodaje heksogen i w trakcie intensywnego mieszania chłodzi zawartość mieszalnika. Wosk osiada na kryształach RDX i zestala się przy obniżaniu temperatury.

Ważnym postępem w rozwoju metod otrzymywania heksogenu było dodanie do stosowanych wyżej surowców azotanu amonowego jako czynnika zwiększającego wydajność heksogenu, dzięki pełniejszemu wykorzystaniu grup metylenowych heksaminy (porównaj z 3.108)



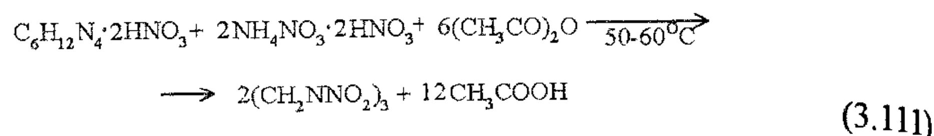
$$C_6H_{12}N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 \longrightarrow 2(NH_2NNO_2)_3 + 6H_2O$$

(3.110)

Obecność azotanu amonu pozwala także na bezpieczną realizację procesu w wyższej temperaturze. Jednak wadą tej metody była konieczność użycia dużego nadmiaru kwasu azotowego z powodu powstającej w reakcji wody. Zaproponowano wówczas wprowadzenie jeszcze dodatkowego re-

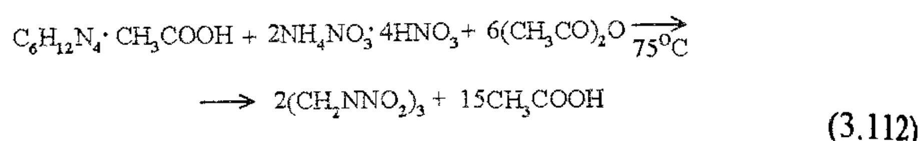
agenta spełniającego funkcję odwadniającego środowisko reakcji w postaci bezwodnika octowego. Powstało szereg modyfikacji reakcji (3.110), które w różnych krajach stosowane są także współcześnie

Metoda K A (Niemcy)



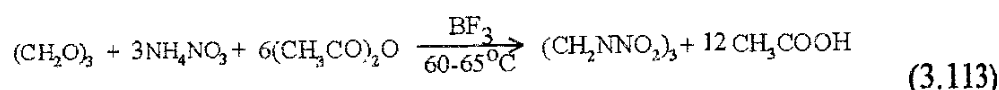
$$C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3 + 2NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3 + 6(CH_3CO)_2O \xrightarrow{50\text{-}60^oC} 2(CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH \quad (3.111)$$

Metoda Bachmanna-Rossa (USA, Anglia)



$$C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3COOH + 2NH_4NO_3 \cdot 4HNO_3 + 6(CH_3CO)_2O \xrightarrow{75^oC} 2(CH_2NNO_2)_3 + 15CH_3COOH \quad (3.112)$$

Metoda E



$$(CH_2O)_3 + 3NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \xrightarrow[60\text{-}65^oC]{BF_3} (CH_2NNO_2)_3 + 12\,CH_3COOH \quad (3.113)$$

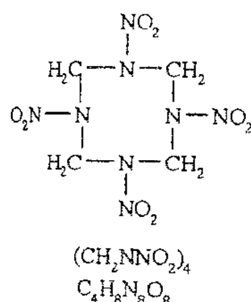
Wadą wszystkich tych metod jest konieczność stosowania w praktyce znacznego nadmiaru azotanu amonowego w stosunku do ilości niezbędnych do reakcji, co zwiększa trudności w regeneracji kwasu odpadkowego. Ponadto otrzymany heksogen zawiera zawsze pewne ilości trudno usuwalnego produktu ubocznego — oktogenu, który nie obniża właściwości wybuchowych, lecz niekorzystnie zmniejsza temperaturę topnienia. W metodzie E zawartość oktogenu w heksogenie może dochodzić do 6%. Wadą tej metody jest dodatkowo konieczność regeneracji katalizatora, co podraża koszty procesu. Jednak istotną zaletą metody E jest otrzymanie heksogenu bez użycia heksaminy i kwasu azotowego z pominięciem niebezpiecznego etapu nitrolizy, w miejsce którego proponuje się cyklizację paraformaldehydu z azotanem amonu.

Spośród wymienionych metod najważniejszą modyfikację reakcji (3.110) stanowi metoda Bachmanna-Rossa, która dzięki najwyższej temperaturze daje najczystszy produkt o temperaturze topnienia 203÷204°C. Dzieje się to jednak kosztem wydajności, która nie przekracza 75% w stosunku do teoretycznej.

Zastosowanie heksogenu. Heksogen produkuje się głównie do elaboracji pocisków odłamkowo burzących różnego kalibru (metodą prasowania), a także stosuje jako składnik mieszanin wybuchowych w ładunkach kumula-

cyjnych. Ponadto znajduje zastosowanie w spłonkach pobudzających i detonatorach. Ładunki wtórne spłonek detonujących wykonuje się z prasowanego krystalicznego heksogenu. Do elaboracji pocisków metodą prasowania stosuje się heksogen flegmatyzowany o zawartości wosku ok. 5%. W taki sam sposób wytwarza się niewielkie detonatory i małe ładunki kumulacyjne. Większe ładunki odlewa się z mieszaniny stopionego trotylu z heksogenem (heksolit). Mieszanina heksogenu i trotylu wykorzystywana jest w tzw „kompozycji B" zawierającej ok. 40% TNT. Ma ona postać granulatu, w którym kryształy Hx pokryte są cienką warstwą stopionego TNT. Kompozycję B stosuje się do prasowania ładunków kumulacyjnych.

3.2.3. 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraza-cyklo-oktan (cyklo-tetrametyleno-tetranitroamina, oktogen, HMX) [77]



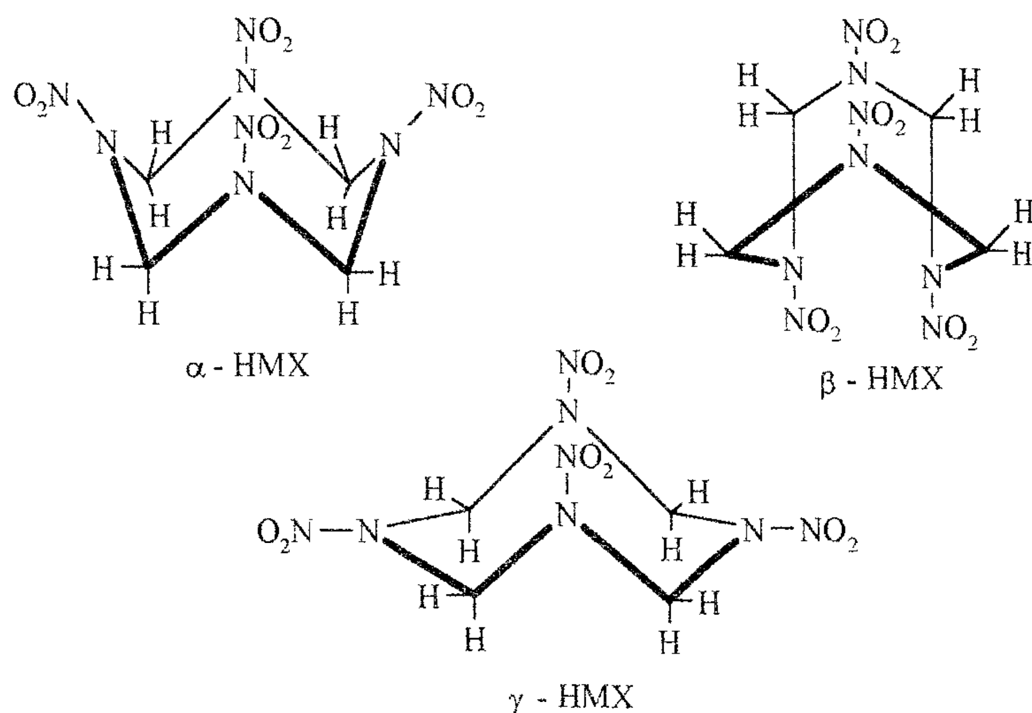
Właściwości fizyczne. Oktogen występuje w postaci białych lub bezbarwnych kryształów w czterech odmianach krystalicznych, które mogą zmieniać się jedna w drugą w odpowiednich zakresach temperatur $\alpha \rightarrow \delta$ (193÷20°C); $\gamma \rightarrow \delta$ (167÷182°C; $\beta \rightarrow \delta$ (167÷183°C); $\alpha \rightarrow \beta$ 116°C; $\beta \rightarrow \gamma$ 154°C. Tylko jedna odmiana jest stabilna (β), a pozostałe małostabilne (α i γ) lub niestabilne (δ) w temperaturze otoczenia. Niektóre właściwości fizyczne oktogenu zawiera tablica.

Tablica 3.10

Właściwości fizyczne oktogenu

Parametr	Odmiana krystaliczna			
	β	α	γ	δ
Zakres występowania [°C]	do 115°C	115–156	ok. 156	156–t.t
Gęstość kryształów [g/cm^3]	1,96	1,87	1,82	1,78
Postać krystaliczna	pryzmaty	igły	płytki	igły
Układ krystaliczny	monoklinowy	ortorombowy	monoklinowy	heksagonalny
Temperatura topnienia [°C]	246–247	156–157	278–280	280–281,5

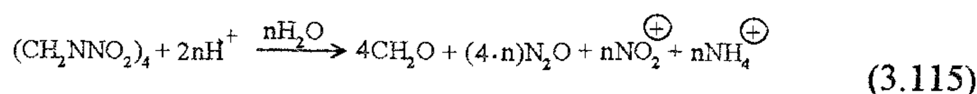
Na podstawie wartości atomowej polaryzacji obliczonej z przenikalności dielektrycznej próbek różnych odmian oktogenu ustalono budowę przestrzenną cząsteczek odmian α, β i γ. α-Oktogen ma wszystkie węgle w jednej płaszczyźnie, a azoty aminy w innej. W odmianie β węgle również tworzą inną płaszczyznę, lecz azoty amin są powyżej i poniżej płaszczyzny węgli. γ-Oktogen ma węgle metylenowe i dwa azoty aminy w jednej płaszczyźnie, a tylko dwa pozostałe azoty aminowe w innej



(3.114)

Oktogen praktycznie nie rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych takich jak: alkohole metylowy, etylowy, izobutylowy oraz eter dietylowy, benzen, toluen, ksylen. Rozpuszczalność w wodzie w temp. 20°C wynosi 0,003%, a w temp. 100°C — 0,02%. Stosunkowo dobrymi rozpuszczalnikami oktogenu są: aceton, butyloaceton, dimetyloformamid i cykloheksanon.

Właściwości chemiczne. Oktogen jest substancją mało reaktywną. Kilkugodzinne gotowanie w wodzie lub rozcieńczonych kwasach (2%) nie powoduje rozkładu. Również pod wpływem światła nie ulega zmianie. W stężonych kwasach rozkład zachodzi analogicznie jak przy heksogenie z wydzieleniem tych samych produktów: podtlenku azotu, formaldehydu i siarczanu amonu



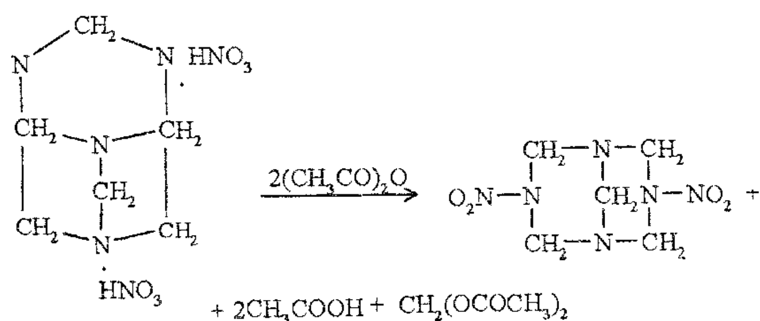
$$(CH_2NNO_2)_4 + 2nH^+ \xrightarrow{nH_2O} 4CH_2O + (4-n)N_2O + nNO_2^{\oplus} + nNH_4^{\oplus} \qquad (3.115)$$

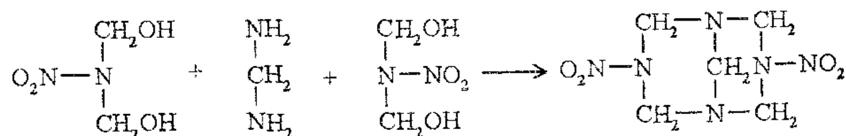
W środowisku zasadowym oktogen ulega rozkładowi znacznie szybciej. Już 1% roztwór węglanu sodu w wodzie powoduje w czasie gotowania całkowity rozkład. Wodny roztwór NaOH działa jeszcze szybciej i jest zalecany jako środek do usuwania resztek oktogenu z urządzeń i aparatów przed ich remontem. Oktogen tworzy z wieloma rozpuszczalnikami trwałe krystaliczne solwaty, których badania przy użyciu spektroskopii w podczerwieni pozwoliły określić oddziaływania między charakterystycznymi grupami rozpuszczalnika i oktogenu. Wrażliwość solwatów oktogenu na uderzenie jest znacznie niższa od oktogenu czystego. Obniżenie wrażliwości przez utworzenie solwatu oktogenu jest porównywalne z pokryciem kryształów oktogenu woskiem.

Właściwości wybuchowe i zastosowanie. Ciepło wybuchu oktogenu wynosi 5668 kJ/kg, a ciepło tworzenia 104,5 kJ/mol. Prędkość detonacji 9,124 km/s przy gęstości 1,84 g/cm^3. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym — 480 cm^3[40]. Temperatura pobudzenia równa jest 290°C, objętość właściwa produktów wybuchu — 782 dm^3 [5]. Oktogen znajduje zastosowanie przede wszystkim jako składnik mieszanin wybuchowych przeznaczonych do działania w podwyższonych temperaturach i ładunkach, od których wymaga się maksymalnych parametrów detonacyjnych i wysokiej gęstości (ładunki kumulacyjne). Termostabilność oktogenu wykorzystuje się w procesach geologicznych do wykonywania otworów wiertniczych lub perforacji ścianek stalowych rur osłonnych szybów naftowych. Oktogen stosowany jest także do wytwarzania termostabilnych zapalników spłonek i lontu detonującego do inicjowania detonacji w podwyższonej temperaturze (do 200°C). Zastąpienie w kumulacyjnym pocisku przeciwpancernym kompozycji B (heksogen-trotyl 60/40) mieszaniną oktol (oktogen-trotyl 77/23) pozwoliło zwiększyć zdolność przebijającą pocisku o 21%. W wielu patentach proponuje się użycie oktogenu jako składnika plastycznych MW. Często w mieszaninach z oktogenem stosuje się lepiszcze termoodporne (fluoropolimery np. kopolimer heksafluoropropylenu z chlorkiem winilidenu), które nie obniżając termostabilności umożliwiają bezpieczne sporządzanie metodą prasowania ładunków o wysokiej gęstości i prędkości detonacji, gdyż użyte lepiszcze skutecznie obniża wrażliwość oktogenu na tarcie podczas prasowania. Do elaboracji pocisków odłamkowo-burzących proponuje się mieszaniny oktogenu z pyłem glinowym — oktale, analogiczne do heksali. W oktalach stosuje się oktogen flegmatyzowany woskiem (95/5) i odtłusz-

czony pył glinowy (do 30%). Mieszaninę wykonuje się na gorąco (90°C) i po przesianiu przez sito o oczkach 1 mm, otrzymuje się drobny granulat do prasowania. Zastąpienie w heksalu (70/30) heksogenu oktogenem pozwala zwiększyć zdolność do wykonania pracy mierzoną w próbie Tranzla z 470 cm^3 do 555 dm^3. Oktogen wchodzi w skład wielu wysokoenergetycznych stałych paliw rakietowych i prochów przeznaczonych do broni małokalibrowej. Użycie oktogenu jako składnika prochów oraz paliw rakietowych powoduje zwiększenie ich kaloryczności i gęstości, a w rezultacie wzrost impulsu właściwego i ilości bezdymnych produktów spalania.

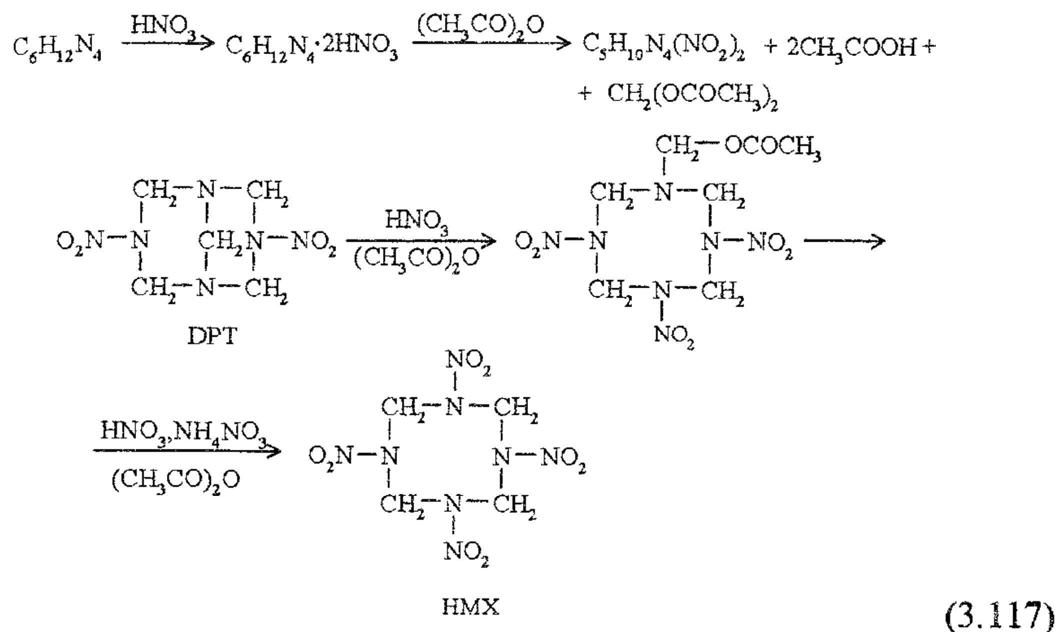
Otrzymywanie oktogenu. Oktogen otrzymuje się z tych samych surowców co heksogen tzn. urotropiny, kwasu azotowego, azotanu amonowego, bezwodnika i kwasu octowego. O rodzaju i wydajności produktu końcowego decydują ilościowe stosunki składników, kolejność ich dodawania i temperaturowe warunki syntezy. Nitroliza urotropiny w ostrych warunkach prowadzi głównie do heksogenu, a w łagodniejszych, gdy bezwodnik octowy i roztwór azotanu amonu w kwasie azotowym wlewa się do roztworu urotropiny w kwasie octowym, powstaje oktogen z niewielką domieszką heksogenu. O końcowej wydajności procesu syntezy oktogenu decyduje wydajność tworzenia się produktu pośredniego nitrolizy urotropiny jakim jest dinitropentametylenotetraamina (DPT), dlatego zwykle proces dzieli się na dwa etapy: otrzymywanie DPT i nitrowanie DPT do oktogenu. DPT można otrzymywać nie tylko z urotropiny, ale także z dimetylolonitroaminy i mieszaniny formaldehydu z amoniakiem lub z dimetylolonitroaminą i metylenodiaminy





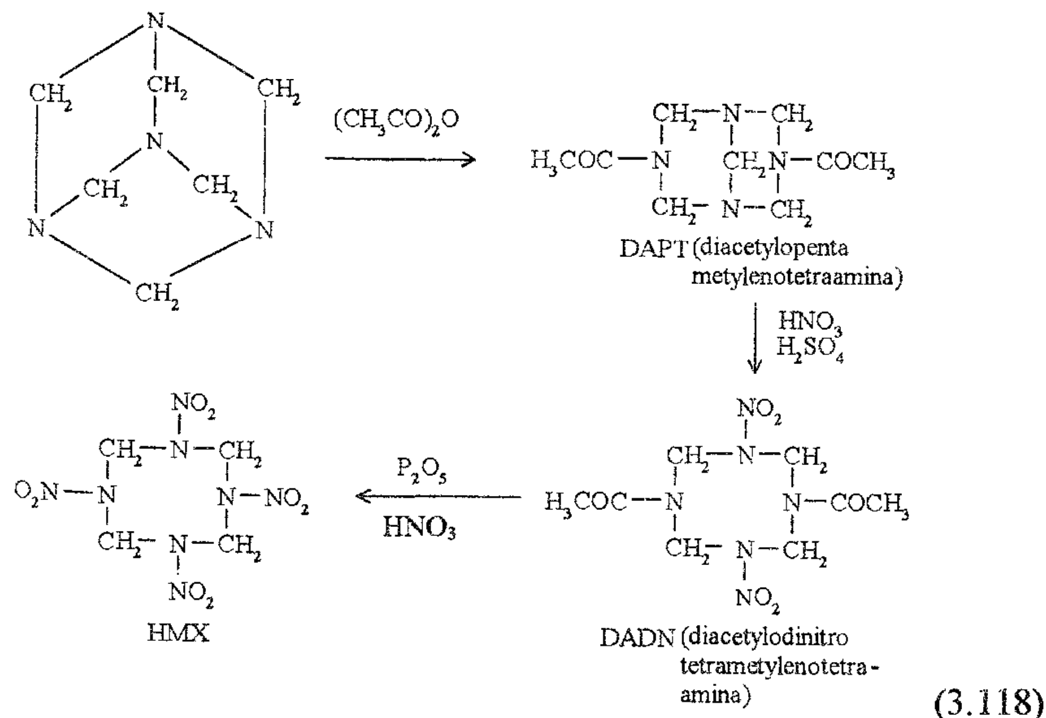
(3.116)

Otrzymywanie oktogenu z urotropiny na drodze dwuetapowej syntezy bez wydzielania DPT zapewnia lepszą wydajność końcową i proces jest mniej skomplikowany. Można go zapisać w postaci poniższych reakcji (3.117)



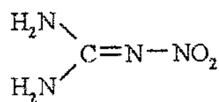
(3.117)

Inna metoda otrzymywania oktogenu z urotropiny prowadzi przez acetylowe pochodne amin (DAPT), które tworzą się dość łatwo z wydajnością prawie teoretyczną. Według najbardziej perspektywicznego wariantu proces można przedstawić w postaci schematu (3.118)



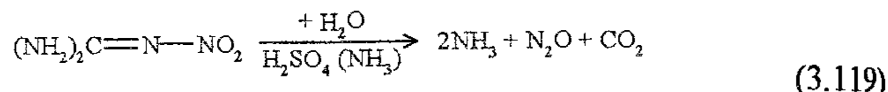
(3.118)

3.2.4. Nitroguanidyna



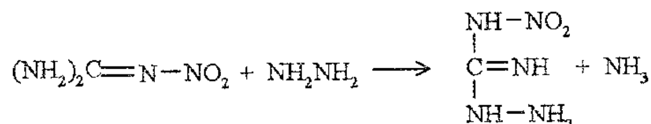


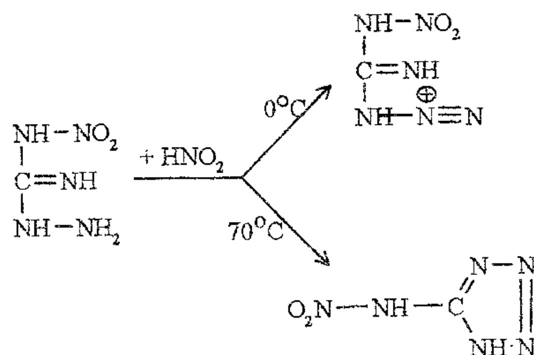
Właściwości fizykochemiczne [5]. Nitroguanidyna występuje w dwóch odmianach krystalicznych — α w postaci cienkich igieł, a β w formie płytek. Różnią się rozpuszczalnością w wodzie (odmiana β lepiej rozpuszczalna). Gęstość wynosi 1,72 g/cm^3, a temperatura topnienia — 246°C (z rozkładem) [23]. Do oczyszczania przez krystalizację najczęściej stosuje się wodę gdyż w gorącej wodzie nitroguanidyna dość dobrze się rozpuszcza (w 100°C 82,5 g/l), a w zimnej prawie wcale. Trudno rozpuszczalna w większości rozpuszczalników organicznych. Wykazuje słabe właściwości zasadowe tworząc z mocnymi kwasami nietrwałe sole. Pod wpływem ogrzewania rozkłada się zarówno w środowisku kwasów jak i zasad



$$(NH_2)_2C{=}N{-}NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4\,(NH_3)]{+H_2O} 2NH_3 + N_2O + CO_2 \qquad (3.119)$$

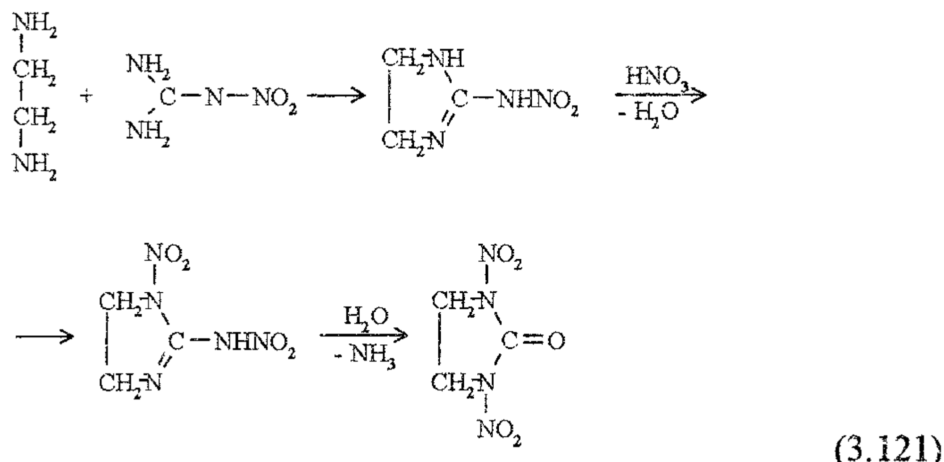
W reakcji z wodnym roztworem hydrazyny w podwyższonej temperaturze daje N-amino-N'nitroguanidynę — produkt o właściwościach wybuchowych, który pod wpływem HNO_2 zależnie od temperatury może utworzyć: na zimno azydek nitroguadynu lub w temperaturze 70°C nitroaminotetrazol — substancje również wybuchowe





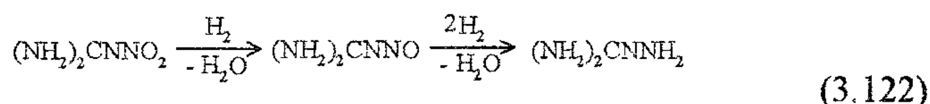
(3.120)

Pod wpływem diamin np. etylenodiaminy, nitroguanidyna tworzy związki cykliczne, z których można otrzymać po znitrowaniu również cykliczne nitroamidy



(3.121)

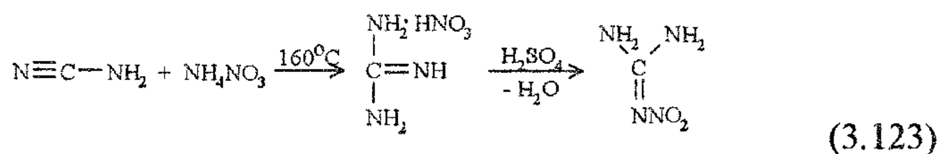
Podczas redukcji nitroguanidyna przekształca się najpierw w nitrozoguanidynę, a potem w aminoguanidynę (guanylohydrazynę) — surowiec do produkcji tetrazenu



(3.122)

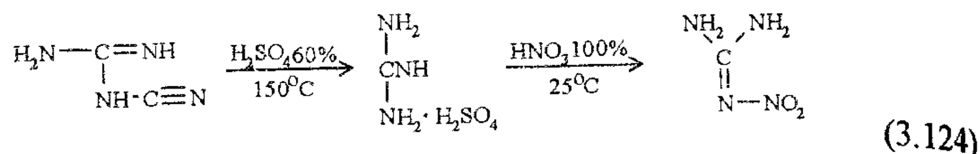
Właściwości wybuchowe [5]. Nitroguanidyna zaliczana jest do wysokoenergetycznych MW, ale trudnych do pobudzenia. Ciepło wybuchu wynosi 3049 kJ/kg, a ciepło tworzenia — 773,4 kJ/kg. Objętość właściwa gazowych produktów — 1075 dm^3. Zdolność do wykonania pracy — 290÷300 cm^3 (w próbie Trauzla). Kruszność w próbie Hessa 16,5 mm. Prędkość detonacji 6775 m/s przy gęstości 1,2 g/cm^3.

Otrzymywanie i zastosowanie [5, 23]. Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nitroguanidyny jest dehydratacja azotanu guanidyny w stężonym kwasie siarkowym w temperaturze ok. 30°C. Powstała nitroguanidyna wydziela się przez rozcieńczenie kwasem do poziomu 18÷20% w temp. 0°C. Azotan guanidyny wytwarza się w reakcji cyjanamidu z azotanem amonu



(3.123)

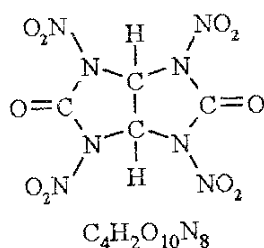
Inna metoda otrzymywania nitroguanidyny polega na utworzeniu z dicyjanodiamidu siarczanu guanidyny i przekształceniu go w nitroguanidynę działaniem bezwodnego kwasu azotowego



(3.124)

Nitroguanidyna była stosowana jako dodatek do prochów nitroglicerynowych w celu obniżenia ich erozyjności przez obniżenie temperatury spalania. Pewnym utrudnieniem w użyciu nitroguanidyny była jej nierozpuszczalność w nitroglicerynie czy nitroglikolu i konieczność rozprowadzenia w cieście prochowym stałej substancji, która zwiększała kruchość ziaren prochu. Innym przykładem wykorzystania nitroguanidyny są stałe paliwa rakietowe, a zwłaszcza paliwa przeznaczone do tzw. silników marszowych, w których powinno zachodzić równomierne, stabilne spalanie. Współczesne zainteresowanie nitroguanidyną wynika głównie z jej wysokiej trwałości i stosunkowo małej wrażliwości na bodźce mechaniczne, dzięki czemu nitroguanidyna stanowi bardzo bezpieczny MW.

3.2.5. 1,3,4,6-Tetranitroglikoluryl (TeNGU)



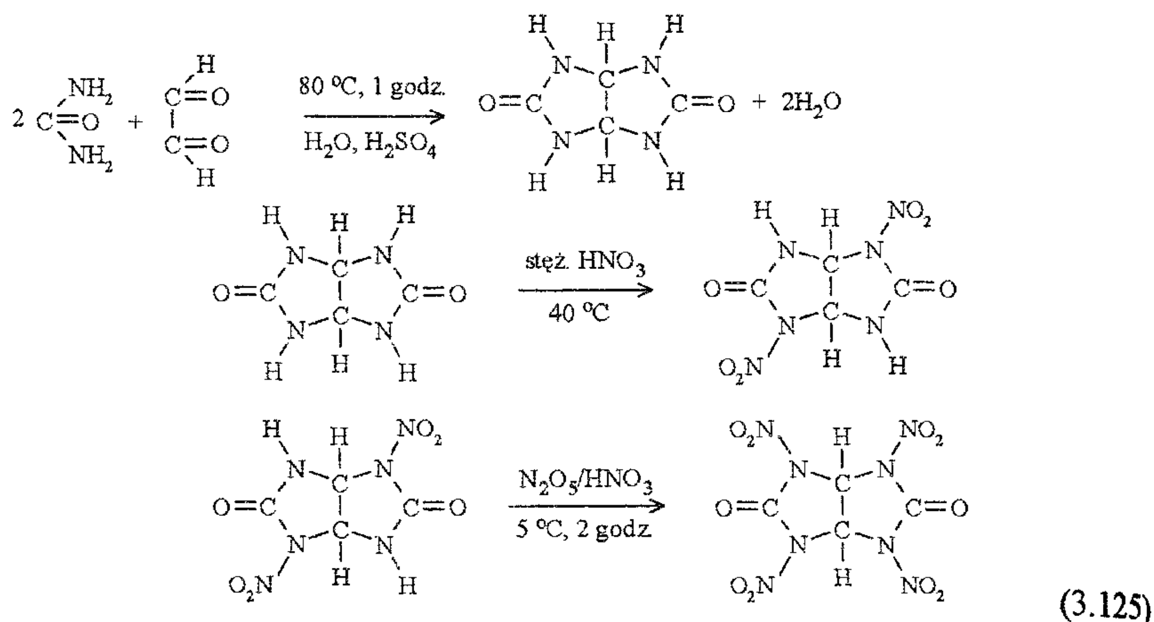
Budowa i właściwości fizykochemiczne. 2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyklo (3,3,0)-oktan-dion-(3,7) jest białą, drobnokrystaliczną substancją topiącą się z rozkładem w temperaturze 250°C [52, 53]. Gęstość usypowa TeNGU wynosi ok. 0,4 g/cm^3, natomiast gęstość jego kryształów jest wyjątkowo duża — 2,01 g/cm^3. Bardzo dobrze rozpuszcza się w acetonie, etanolu, metanolu, acetonitrylu, bezwodniku octowym, tetrahydrofuranie, dimetyloformamidzie i dimetylosulfotlenku, dobrze w lodowatym kwasie octowym i nitrobenzenie. Nie rozpuszcza się w takich rozpuszczalnikach jak: tertachlorek węgla, chloroform, benzen, eter i disiarczek węgla. W wodzie nie rozpuszcza się, ale pozostawiony w niej ulega szybkiemu, zupełnemu rozkładowi. TeNGU nie może się kontaktować z wilgocią i zasadami, zarówno nieorganicznymi jak i organicznymi ponieważ powodują one gwałtowny jego rozkład [53]. Ciepło spalania TeNGU wynosi 1937 kJ/mol. Obliczone na tej podstawie ciepło tworzenia ma wartość równą –75,0 kJ/mol [52]. W widmie absorpcyjnym w podczerwieni (pastylka KBr) występuje silne pasmo absorpcji grup karbonylowych przy 1815 cm^{-1} oraz dwa bardzo silne pasma przy 1620

i 1260 cm^{-1} charakterystyczne dla asymetrycznych i symetrycznych drgań grup nitroaminowych. Widmo H^1NMR jest bardzo proste — występuje w nim tylko jeden ostry, pojedynczy sygnał $\delta = 7,67$ ppm pochodzący od dwóch protonów związanych z atomami węgla [53].

Właściwości wybuchowe. TeNGU charakteryzuje się wysokimi parametrami detonacyjnymi. Przy gęstości 1,95 g/cm^3 detonuje z prędkością 9150 m/s. Posiada dodatni bilans tlenowy (+5%) i w związku z tym dodatek niewielkich ilości substancji flegmatyzujących będących z reguły paliwami nie wpływa ujemnie na jego parametry detonacyjne. Pozwala to zakwalifikować go jako jeden z najsilniejszych znanych obecnie materiałów wybuchowych. Pod względem gęstości i parametrów detonacyjnych przewyższa heksogen i oktogen [53]. TeNGU jest bardzo wrażliwym materiałem wybuchowym. Dolna granica wrażliwości na uderzenie wyznaczona metodą Kasta przy wykorzystaniu ciężarka o masie 2 kg wynosi tylko 3÷5 cm, a górna nie przekracza 50 cm. Mieszaniny TeNGU z typowymi substancjami flegmatyzującymi (parafina, cerezyna) mają obniżoną wrażliwość na uderzenie dopiero przy ich zawartości w składzie mieszaniny przekraczającej 8%. Wrażliwość TeNGU na tarcie określona metodą Köenena wynosi około 54 N i jest zbliżona do wrażliwości pentrytu (60 N). Również wrażliwość na temperaturę jest zbliżona do wrażliwości pentrytu. W badaniach derywatograficznych wykazano, że ogrzewanie TeNGU od temperatury pokojowej z prędkością 5°C/min powoduje jego rozkład w temperaturze 173°C. Podstawową wadą TeNGU jako materiału wybuchowego jest jednak bardzo mała trwałość. Łatwość jego rozkładu pod wpływem wody sprawia, że TeNGU kontaktujący się z wilgocią atmosferyczną ulega szybkiemu rozkładowi. Po rocznym składowaniu w takich warunkach próbki TeNGU tracą ponad 50% swojej masy [53].

Mała trwałość TeNGU i duża wrażliwość na bodźce mechaniczne i termiczne (nawet w postaci flegmatyzowanej) ograniczają możliwości jego praktycznego zastosowania. Mimo to jest interesującym materiałem wybuchowym ze względu na wyjątkowo dużą gęstość, dodatni bilans tlenowy oraz wysokie parametry detonacyjne.

Otrzymywanie TeNGU. Związek ten został po raz pierwszy otrzymany w 1973 roku we Francji [53]. Powstaje w procesie nitrowania glikolurylu lub jego dinitrowej pochodnej (DiNGU) mieszaniną bezwodnego kwasu azotowego i pięciotlenku azotu (N_2O_5). Glikoluryl stanowiący związek wyjściowy otrzymuje się w wyniku kondensacji glioksalu z mocznikiem w obecności kwasu siarkowego. Ostatecznie proces otrzymywania TeNGU polega na przeprowadzeniu następujących reakcji



(3.125)

Kondensację glioksalu z mocznikiem prowadzi się w reaktorze wyposażonym w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzając 2,4 części wagowe 40% wodnego roztworu glioksalu do zawiesiny 3 części wagowych mocznika w 24% kwasie siarkowym (4,6 części wagowe). Temperaturę reakcji należy utrzymywać w granicach 75÷80°C. Po upływie ok. 1 godziny i schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej strąca się krystaliczny glikoluryl o temperaturze topnienia 298÷300°C. Praktyczna wydajność procesu kondensacji stanowi ok. 88% wydajności teoretycznej.

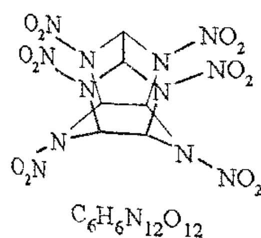
Nitrowanie glikolurylu do DiNGU następuje przez stopniowe dodawanie go do pięciokrotnej ilości bezwodnego kwasu azotowego. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta w tym czasie do 40÷50°C. Po upływie godziny mieszaninę należy wylać do trzykrotnej ilości wody z lodem; wytrącony produkt odsączyć i przemyć wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Wydajność pierwszego etapu nitrowania dochodzi do 90%. Produkt reakcji jest mieszaniną trzech możliwych izomerów DiNGU posiadających grupy nitrowe w pozycjach 1,3-, 1,5- i 1,7-. Strąca się w postaci białego drobnokrystalicznego proszku. Ulega rozkładowi bez topnienia w temperaturze około 215°C. Dinitroglikolurylе posiadają wyraźne właściwości wybuchowe — przy gęstości 1,75 g/cm^3 detonują z prędkością 7580 m/s. Charakteryzują się przy tym większą trwałością i mniejszą wrażliwością niż TeNGU i w związku z tym proponowano wykorzystanie ich w roli składnika mieszanin wybuchowych w miejsce heksogenu i TATB [34, 54]. W 1980 roku opracowano i opatentowano ciągłą metodę produkcji DiNGU [55].

Ostatni etap procesu otrzymywania TeNGU polega na powolnym wprowadzaniu technicznego DiNGU (0,6 części wagowych) do mieszaniny nitrującej (9,4 części wagowych) zawierającej 20,4% N_2O_5 i 79,6% HNO_3. Reakcję należy prowadzić w ciągu 2 godzin utrzymując temperaturę w granicach 5÷10°C. TeNGU strąca się w postaci białego osadu. Dodatkową porcję produktu można wytrącić z kwasów ponitracyjnych przez dodanie do nich równej wagowo porcji chlorku metylenu. Po odsączeniu produkt należy przemywać chlorkiem metylenu. Całkowita wydajność ostatniego etapu otrzymywania TeNGU wynosi ok. 90% [53]

Proces nitrowania glikolurylu do TeNGU może być prowadzony jednoetapowo. W tym przypadku wymagane są jednak ostrzejsze warunki, tzn. większy nadmiar mieszaniny nitrującej zawierającej więcej N_2O_5 (43,8% N_2O_5 i 56,2% HNO_3), a także niższą temperaturę prowadzenia procesu (0÷3°C). Ostatecznie, ze względu na oszczędność stężonego HNO_3 oraz uzyskiwanie lepszej wydajności, proces prowadzony jest zwykle dwuetapowo, tzn. z wydzieleniem DiNGU.

Pięciotlenek azotu potrzebny do sporządzenia mieszaniny nitrującej otrzymuje się ze stężonego kwasu azotowego i pięciotlenku fosforu. Ostrożne ogrzewanie mieszaniny tych reagentów prowadzi do uwolnienia N_2O_5, który skrapla się w odbieralniku schładzanym do temperatury -30°C [53].

3.2.6. Heksanitroheksaaza izowurtzitan (HNIW)



$C_6H_6N_{12}O_{12}$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. 2,4,6,8,10,12-(heksanitro-heksaaza)-tetracyklo-dodekan (HNIW), oznaczany też symbolem CI 20 jest białą krystaliczną substancją. Występuje w kilku odmianach polimorficznych, z których trzy α, β i ε-HNIW zostały wydzielone na drodze krystalizacji z różnych rozpuszczalników i zbadane krystalograficznie, a także określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne [60÷62]. Za pomocą derywatografii (TG, DTA) i różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC) wykazano, że odmiany α i β-HNIW ulegają rozkładowi w temperaturze 220°C, natomiast najbardziej stabilna odmiana ε-HNIW rozkłada się w temperaturze 240°C [63]. Odporność termiczna HNIW lokuje się więc między odpornością heksogenu (rozkład w 200°C) i oktogenu (rozkład w 280°C). Teoretyczna gęstość ε-HNIW (wyznaczona rentgenograficznie) wynosi 2,044 g/cm^3. Zmierzona wartość tego parametru jest równa

2,036 g/cm^3. Wrażliwość ε-HNIW na uderzenie jest porównywalna z wrażliwością oktogenu. Pięćdziesięcioprocentowa skuteczność pobudzenia ε-HNIW ma miejsce przy spadku odważnika o masie 2 kg z wysokości 50÷90 cm (H_{50}). Dla oktogenu parametr H_{50} ma wartość 70 cm [63]. Taką samą skuteczność pobudzeń (50%) wyładowaniem elektrostatycznym obserwuje się przy energii 680 mJ dla HNIW i 570 mJ dla oktogenu. Dolna granica wrażliwości na tarcie ε-HNIW wyznaczona na aparacie Petersa ma wartość 70 N [62].

Do 1995 roku nie publikowano żadnych danych dotyczących parametrów detonacyjnych czystego HNIW oraz kompozycji na jego bazie. Korzystny bilans tlenowy (około –11%), duża gęstość (2,04 g/cm^3) i ujemna entalpia tworzenia (–420 kJ/mol) pozwalają przypuszczać, że HNIW jest materiałem wybuchowym o najwyższych parametrach detonacyjnych ze wszystkich dotychczas znanych związków wybuchowych. Potwierdzają to publikowane w ostatnim czasie wyniki eksperymentalnych badań kompozycji na bazie ε-HNIW [57,63]. Zastąpienie oktogenu za pomocą HNIW zwiększa gęstość kompozycji i prędkość detonacji nie podwyższając znacząco wrażliwości na pobudzenie falą uderzeniową (tablica 3.11).

Tablica 3.11

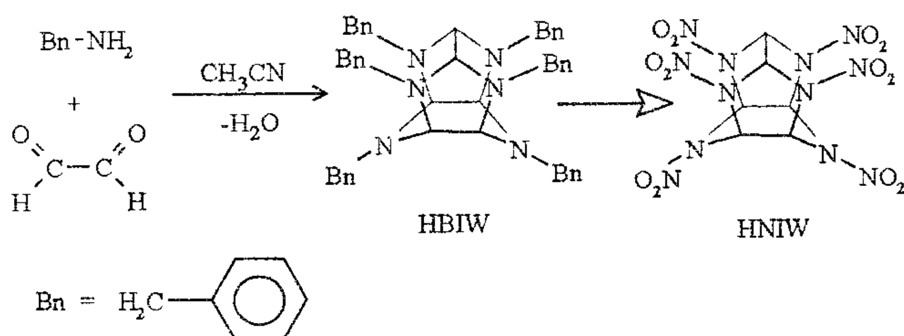
Porównawcze zestawienie charakterystyk kompozycji wybuchowych na bazie HNIW i oktogenu [57, 63]

Skład kompozycji [% mas.]	Gęstość [g/cm^3]	GAP-TEST [mm]	Prędkość detonacji [m/s]	Ciśnienie detonacji [GPa]
Oktogen/polimer 93 7	1,75	+50/-56	—	—
HNIW/polimer 93 7	1,93	+57/-59	—	—
Oktogen/polimer 66,8 33,2	1,575	—	8040	25,4
HNIW/polimer 66,8 33,2	1,648	—	8330	28,6

Obecnie HNIW produkowany jest na skalę półtechniczną w USA i Francji. Prowadzone są intensywne badania pod kątem zastosowania go jako składnika wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych z lepiszczami polimerowymi oraz jako składnika stałych paliw rakietowych w miejsce dotychczas stosowanych nitroamin (heksogen, oktogen). Prace ukierunkowane są na uzyskanie odpowiedniego rozdrobnienia

i topologii ziaren HNIW oraz na poznanie trwałości i wzajemnego oddziaływania w układach HNIW — lepiszcza polimerowe, HNIW — inne nitroaminy, HNIW — estry kwasu azotowego, HNIW — utleniacze nieorganiczne [57, 61÷63].

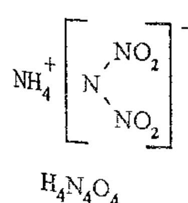
Otrzymywanie HNIW. Pierwsze doniesienia o otrzymaniu związków należących do grupy heksaazaizowurtzitanów pojawiły się w 1990 roku i dotyczyły pochodnej heksabenzylowej — heksabenzyloheksaazaizowurtzitanu (HBIW) [63÷66]. Związek ten powstający w wyniku kondensacji benzyloaminy z glioksalem w środowisku acetonitrylu stanowi substrat w syntezie HNIW



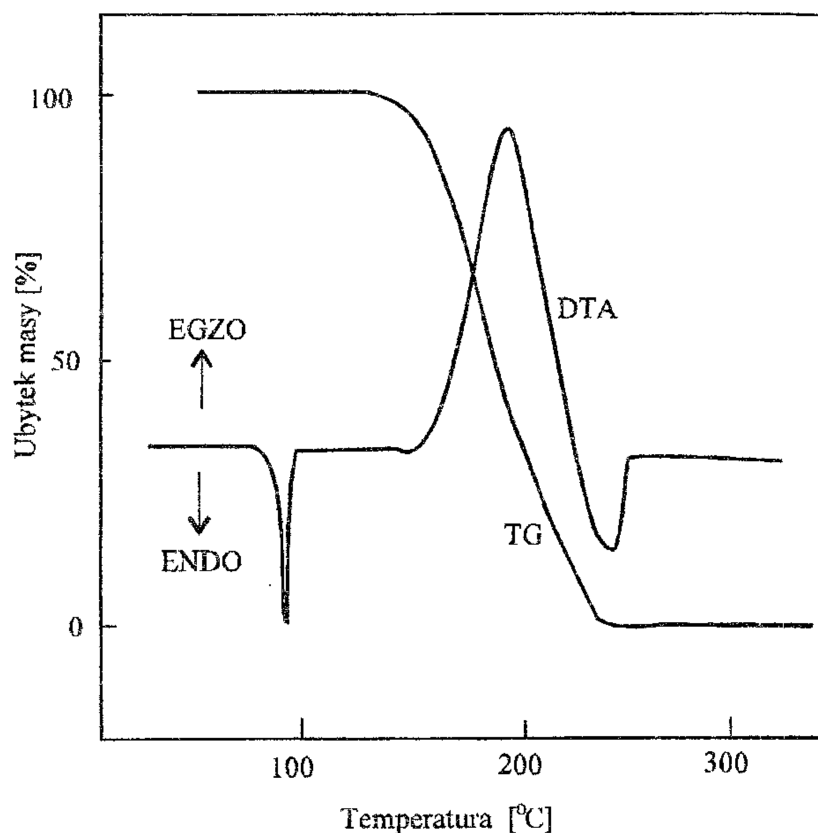
(3.126)

Sposób transformacji pochodnej benzylowej (HBIW) do substratu poddawanego nitrowaniu oraz stosowane czynniki nitrujące i warunki prowadzenia procesu nie są publikowane w dostępnej literaturze [63].

3.2.7. Sól amonowa dinitroaminy (ADN)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe. Sól amonowa dinitroaminy (ADN) jest krystaliczną, jasnożółtą substancją o gęstości 1,82 g/cm^3, topiącą się w temperaturze 92÷93°C [56, 57]. Charakteryzuje się zadowalającą stabilnością termiczną. W badaniach derywatograficznych wykazano, że ADN ulega egzotermicznemu rozkładowi w zakresie temperatur 160÷230°C (rys. 3.5). Na krzywej DTA występuje ostry, endotermiczny pik położony przy ok. 92°C, odpowiadający topnieniu próbki oraz szeroki egzotermiczny pik odpowiadający jej rozkładowi. Przebieg krzywej TG wskazuje, że do chwili osiągnięcia temperatury rozkładu (ok. 160°C) nie następuje znaczący ubytek masy próbki.



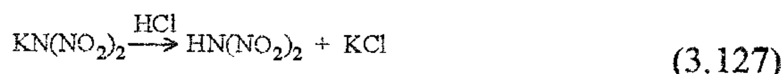
Rys. 3.5. Derywatogram ADN [56]

Wrażliwość ADN na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie) jest porównywalna z wrażliwością oktogenu. Dolna granica wrażliwości wyznaczona na kafarze Kasta przy wykorzystaniu odważnika o masie 2 kg wynosi dla ADN 20 cm. Energia wyładowania elektrostatycznego niezbędna do zainicjowania tej substancji ma wartość wyższą od 726 mJ. Umożliwia to względnie bezpieczne wykonywanie wszelkich operacji związanych z przygotowaniem, badaniem i wykorzystaniem finalnych produktów na bazie tej substancji [56, 57].

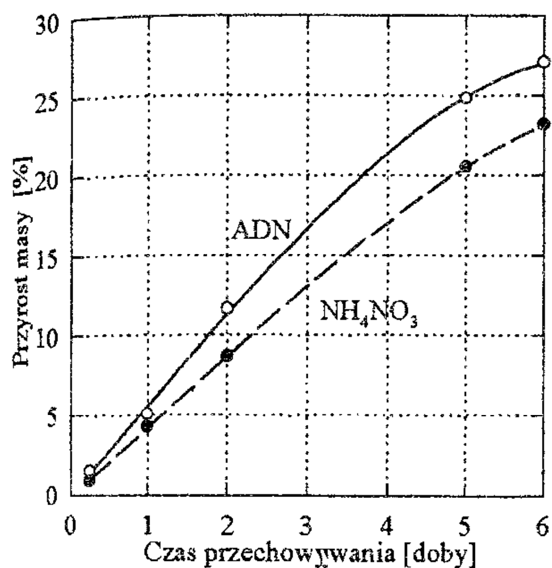
Sól amonowa dinitroaminy jest substancją higroskopijną. Procentowy przyrost masy próbek ADN i azotanu amonu, przechowywanych w temperaturze 20°C w eksykatorze nad wodnym roztworem NaCl, w funkcji czasu przedstawia rysunek 3.6. Na tej podstawie można stwierdzić, że higroskopijność soli amonowej dinitroaminy jest zbliżona do higroskopijności azotanu amonu [56].

ADN reaguje w roztworze etanolowym z butanolanem potasu dając sól potasową dinitroaminy $KN(NO_2)_2$. Wolną dinitroaminę $HN(NO_2)_2$ można uzyskać przepuszczając gazowy chlorowodór przez roztwór soli potasowej

dinitroaminy w rozpuszczalnikach organicznych (eter dietylowy, benzen, CH_2Cl_2)



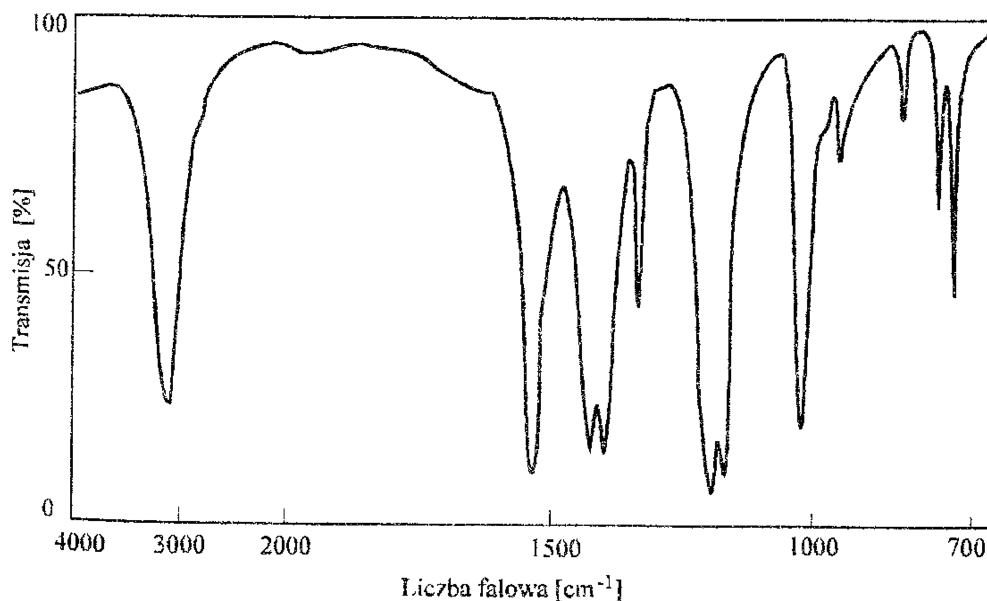
$$KN(NO_2)_2 \xrightarrow{HCl} HN(NO_2)_2 + KCl \qquad (3.127)$$



Rys. 3. 6. Porównanie higroskopijności ADN i NH_4NO_3 [56]

Dinitroamina jest silnym kwasem (silniejszym od kwasu siarkowego — $pK_a = -5{,}62$) i tworzy, poza solą amonową, cały szereg prostych i kompleksowych soli o ciekawych właściwościach [58].

Widmo w podczerwieni soli amonowej dinitroaminy przedstawiono na rysunku 3.7. Pasmo absorpcyjne wiązań w grupie amonowej położone jest w okolicy 3100 cm^{-1}, natomiast pasma drgań grup nitrowych występują przy 1530 cm^{-1} i 1200 cm^{-1}.



Rys. 3.7. Widmo absorpcyjne w podczerwieni soli amonowej dinitroaminy [56]

Zadowalająca trwałość i dostatecznie mała wrażliwość oraz wybitnie dodatni bilans tlenowy (+ 25,8%) sprawiają, że ADN może znaleźć zastoso-

wanie jako nośnik aktywnego tlenu w wysokoenergetycznych kompozycjach wybuchowych. Jest również doskonałym utleniaczem do paliw rakietowych. W stosunku do stosowanego powszechnie w tej roli nadchloranu amonu, ADN posiada dwie istotne zalety: umożliwia zwiększenie ciągu rakiety o około 8% i eliminuje chlor z produktów spalania, który pozostawia białą smugę kondensacyjną pozwalającą na łatwiejsze wykrycie pocisku rakietowego [59]. Porównanie podstawowych charakterystyk paliw rakietowych na bazie NH_4ClO_4 i ADN przedstawiono w tablicy 3.12 [57].

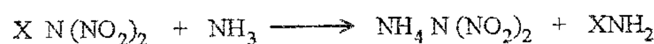
Tablica 3. 12

Porównanie charakterystyk paliw rakietowych z NH_4ClO_4 i ADN [57]

Skład paliwa [% mas.]	Impuls I [s]	Gęstość ρ [g/cm^3]	I x ρ [s g/cm^3]
HPTB/NH_4ClO_4/Al 12 68 20	264,5	1,766	467
GAP/ADN/Al 25 55 20	274,2	1,791	491

HPTB — polibutadien z końcowymi grupami OH; GAP — polimer z grupami azydkowymi

Otrzymywanie ADN. Związek ten jest produkowany w Rosji na skalę przemysłową i stosowany jako składnik stałych paliw rakietowych od początku lat siedemdziesiątych. Pierwsze informacje o jego właściwościach i metodach otrzymywania zostały ujawnione dopiero w 1994 r. [58] po ukazaniu się amerykańskiego patentu zastrzegającego substraty i metodę syntezy ADN oraz kilkadziesiąt związków będących jego pochodnymi [49]. Na podstawie dotychczas opublikowanych, fragmentarycznych informacji można stwierdzić, że ADN jest otrzymywany na drodze syntezy organicznej przez dinitroamidy



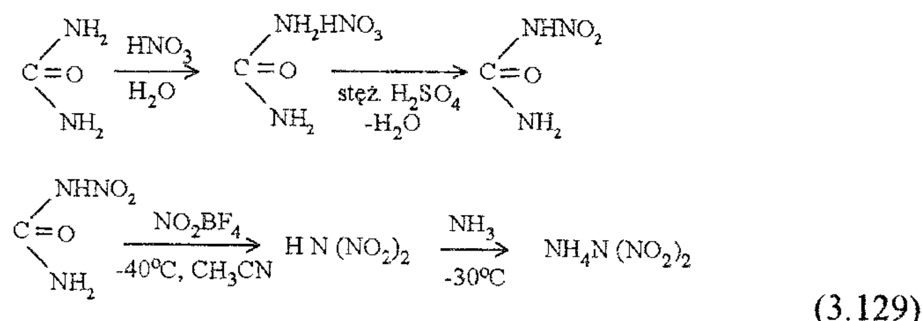
$$X\,N(NO_2)_2 + NH_3 \longrightarrow NH_4N(NO_2)_2 + XNH_2$$

$$\text{gdzie: } X = COOR;\ COR;\ SO_2R \qquad (3.128)$$

lub na drodze syntezy nieorganicznej przez bezpośrednie nitrowanie amoniaku lub jego pochodnych [56, 58]. Znaczenie przemysłowe ma prawdopodobnie ta druga metoda.

W 1995 roku przedstawiono nowy sposób syntezy ADN, umożliwiający otrzymanie czystego produktu z prostych i dostępnych surowców: mocznika,

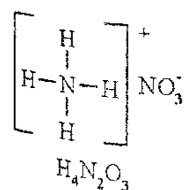
kwasu azotowego, tetrafluoroboranu nitroniowego (NO_2BF_4) i amoniaku [56]. Proces syntezy może być zapisany następującym schematem



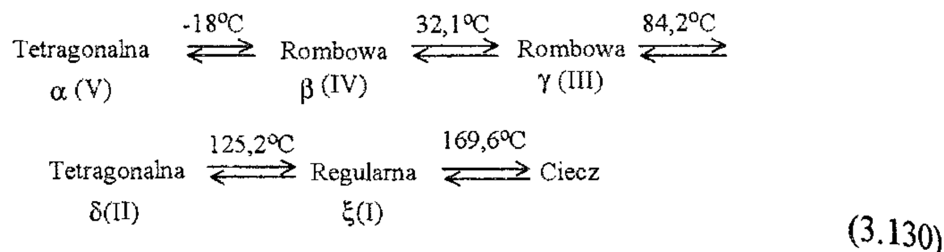
(3.129)

Azotan mocznika otrzymuje się z 97% wydajnością po wprowadzeniu mocznika do rozcieńczonego HNO_3. Działając stężonym kwasem siarkowym na azotan mocznika uzyskuje się nitromocznik z wydajnością 70÷80%. Nitrowanie tego ostatniego do dinitroaminy polega na wprowadzeniu 3 części wagowych NO_2BF_4 do zawiesiny dwóch części nitromocznika w 40 częściach acetonitrylu. Wprowadzanie NO_2BF_4 odbywa się w atmosferze argonu, przy intensywnym mieszaniu zawiesiny, schłodzonej do –40°C. Po 3 godzinach mieszania przez roztwór przepuszcza się suchy, gazowy amoniak ciągle utrzymując temperaturę poniżej –30°C. Następnie temperaturę mieszaniny stopniowo zwiększa się do temperatury pokojowej. Po upływie godziny mieszaninę sączy się i przemywa stałą pozostałość niewielką ilością acetonitrylu. Produkt wydziela się z połączonych przesączów przez próżniowe zatężenie i zadanie octanem etylu. Wydajność reakcji wynosi około 20% w przeliczeniu na wyjściowy nitromocznik [56].

3.2.8. Azotan amonu



Właściwości fizykochemiczne. Azotan amonu jest najbardziej dostępną i najtańszą solą kwasu azotowego. Otrzymany po raz pierwszy w 1655 r. przez J. R. Glaubera, który nazwał go „nitrum flammans" z uwagi na różnicę jaką daje w zabarwieniu płomienia w odróżnieniu od KNO_3. Azotan amonu ma postać krystaliczną o temperaturze topnienia 169,6°C. Pod ciśnieniem normalnym występuje w pięciu postaciach krystalograficznych, mających określone temperatury przejścia [23]



(3.130)

W większości przypadków występuje zjawisko „opóźniania" przy przejściu jednej odmiany w drugą, czyli w pewnych temperaturach równocześnie mogą występować dwie odmiany. Stany takie zauważono przy chłodzeniu lub ogrzewaniu azotanu amonu, a efekt opóźniania jest tym intensywniejszy, im szybsze są procesy termiczne. W temperaturze powyżej 169,2°C i ciśnieniu przekraczającym 0,96 GPa występuje odmiana VI. Przejście w poszczególne odmiany połączone jest z efektem cieplnym. Kryształy azotanu amonu mają różne gęstości (1,44÷1,79 g/cm³) uzależnione od postaci krystalograficznej. Na przykład w temperaturze 32,8°C gęstość odmiany γ wynosi 1,718 g/cm³ [68]. Ciepło właściwe NH_4NO_3 w zakresie temperatur −100÷+100°C zmienia się od 1,28 do 1,79 kJ/(kg°C), a w temperaturze 0°C wynosi 1,66 kJ/(kg°C), natomiast ciepło tworzenia NH_4NO_3 — 67,83 kJ/kg.

Azotan amonu jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Rozpuszczalność jego rośnie wraz ze wzrostem temperatury (tablica 3.13), a maleje ze wzrostem ciśnienia [69]. Rozpuszczanie przebiega z efektem endotermicznym.

Tablica 3.13

Rozpuszczalność azotanu amonu w różnych temperaturach [68]

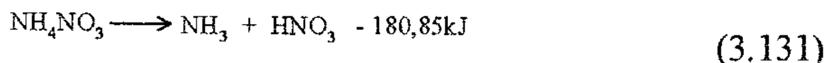
Temperatura [°C]	Rozpuszczalność [g/100 g roztworu]	Temperatura [°C]	Rozpuszczalność [g/100 g roztworu]
0	54,49	100	90,86
20	65,18	120	94,97
40	73,70	140	97,59
60	80,42	160	99,33
80	86,08	165	99,72

Azotan amonu rozpuszcza się również w rozpuszczalnikach organicznych, np. alkoholu metylowym, etylowym i formaldehydzie. W alkoholu metylowym w temperaturze 18,5°C rozpuszcza się 14% mas. azotanu amonu. Azotan amonu charakteryzuje się dużą higroskopijnością i rozpływa się w wilgotnym powietrzu. Proces ten, szczególnie w połączeniu ze zmianami postaci krystalograficznych, powoduje zbrylanie się azotanu amonu. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne, ponieważ maleją właściwości użytkowe

i detonacyjne amonowosaletrzanych mieszanin wybuchowych. Dlatego też opracowano wiele metod zapobiegających w mniejszym lub większym stopniu zbrylaniu się saletry amonowej. Do najważniejszych należą:

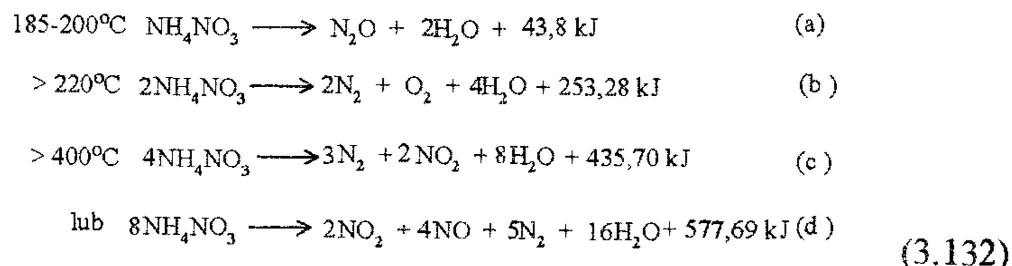
- składowanie azotanu amonu w całkowicie suchym środowisku lub hermetycznych opakowaniach;
- dodawanie do azotanu amonu substancji o wysokim stopniu rozdrobnienia zdolnych do absorbowania wilgoci;
- pokrywanie ziaren azotanu amonu substancjami hydrofobowymi;
- otrzymywanie azotanu amonu w postaci granulowanej.

Właściwości wybuchowe. Dopiero po kilkunastu latach stosowania azotanu amonu w mieszaninach wybuchowych, w roku 1883 M. Berthelot [70] określił jego właściwości termodynamiczne. W literaturze podanych jest szereg równań rozkładu azotanu amonu. Uważa się, że jest on trwały w temperaturze pokojowej, chociaż w czasie jego składowania wydzielają się niewielkie ilości amoniaku zgodnie z reakcją (3.131)



$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \; - 180{,}85 kJ \qquad (3.131)$$

Reakcja ta jest endotermiczna i zachodzi w temperaturze poniżej 160°C. W wyższych temperaturach rozkład azotanu amonu zachodzi według następujących równań



$$\begin{array}{llr} 185\text{-}200°C & NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O + 43{,}8\,kJ & (a) \\ >220°C & 2NH_4NO_3 \longrightarrow 2N_2 + O_2 + 4H_2O + 253{,}28\,kJ & (b) \\ >400°C & 4NH_4NO_3 \longrightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O + 435{,}70\,kJ & (c) \\ \text{lub} & 8NH_4NO_3 \longrightarrow 2NO_2 + 4NO + 5N_2 + 16H_2O + 577{,}69\,kJ & (d) \end{array} \qquad (3.132)$$

Wyraźny rozkład azotanu amonu zaczyna się w temperaturze ponad 220°C (reakcja 3.132b), a charakter wybuchowy ma powyżej 400°C (reakcja 3.132c). Według równań (3.132c) i (3.132d) objętość gazów powybuchowych wynosi odpowiednio 910 i 945 l/kg.

Stabilność termiczną azotanu amonu obniżają związki organiczne (np. węglowodory, cukry), siarka i jej związki (szczególnie kwas siarkowy i siarczany), kwas azotowy i tlenki azotu, kwas fosforowy, wiele metali w postaci rozdrobnionej (cynk, miedź i jej stopy, kadm, nikiel, magnez, bizmut) oraz niektóre związki (szczególnie sole miedzi, manganu i chromu). Z saletrą nie reagują i nie obniżają jej stabilności termicznej aluminium (przy niskiej

wilgotności), żelazo oraz ich tlenki i sole. Woda jest katalizatorem procesu termicznego rozkładu azotanu amonu. Przy wzroście wilgotności do 1% stabilność termiczna obniża się a jednocześnie spada zdolność saletry amonowej do detonacji.

Do grupy substancji nie mających wpływu na stabilność termiczną azotanu amonu należą: ziemia okrzemkowa, kadm, siarczany baru i amonu. Natomiast jego stabilizatorem są: mocznik, urotropina, węglany potasu i magnezu.

Średnica krytyczna azotanu amonu zależy od jego wilgotności, stopnia rozdrobnienia i gęstości. Według A. F. Bielajewa [73] detonacja suchej rozdrobnionej saletry amonowej propaguje się w nieosłonionym ładunku o średnicy 100 mm. Wzrost zawartości wody do 1% mas. powoduje, że detonacja zanika w ładunku o średnicy 300 mm. Na zdolność do detonacji azotanu amonu wpływa otoczka. W otoczce o dużej masie i praktycznie nie deformującej się, azotan amonu detonuje w ładunku o średnicy 7 mm.

Wrażliwość saletry amonowej na inicjację zależy podobnie jak średnica krytyczna od stopnia rozdrobnienia i zawartości wilgoci. Subtelnie rozdrobniony, krystaliczny azotan amonu detonuje pobudzony ładunkiem prasowanego trotylu o masie 50 g, a grubokrystaliczny do pełnej detonacji potrzebuje detonatora o masie 100÷150 g. Natomiast granulowana saletra amonowa w papierowym worku (40 kg) nie detonuje od ładunku trotylu o masie 500 g.

Prędkość detonacji azotanu amonu zależy od stopnia jego rozdrobnienia, gęstości (tab. 3.14), średnicy ładunku (tab. 3.15), rodzaju otoczki (tab. 3.16). Również część wyżej wymienionych czynników (stopień rozdrobnienia, gęstość) wpływa na zdolność saletry amonowej do wykonywania pracy, która zmienia się w granicach 165÷230 cm^3 [71].

Tablica 3.14

Zależność prędkości detonacji azotanu amonu od gęstości [74]

Gęstość [g/cm^3]	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
Prędkość detonacji [m/s] w rurach stalowych 36/42 mm	1800	1840	1760	1650	1600

Tablica 3.15

Zależność prędkości detonacji azotanu amonu od średnicy ładunku [73]

Średnica ładunku [mm]	150	200	250	300	460
Prędkość detonacji [m/s]	1455	1600	1800	2150	2750

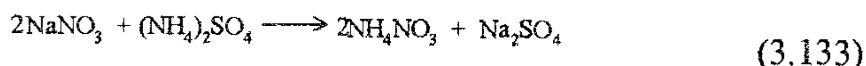
Tablica 3. 16

Zależność prędkości detonacji azotanu amonu od geometrii otoczki [75]

Średnica wewnętrzna [mm]	Średnica zewnętrzna [mm]	Grubość ścianki [mm]	Gęstość [g/cm^3]	Prędkość detonacji [m/s]
104	114	5	0,83	1800
98	114	8	0,83	2200
100	120	10	0,83	2500
101	133	16	0,82	2700
100	140	20	0,82	2900
199	219	10	0,82	3400
254	274	10	0,82	3750
303	323	10	0,83	3950

Azotan amonu w różnych postaciach stosowany jest głównie do produkcji górniczych MW, a w warunkach wojennych, również wojskowych mieszanin wybuchowych (por. w rozdz. 4).

Otrzymywanie. Azotan amonu otrzymuje się różnymi metodami. W okresie I wojny światowej otrzymywano go poprzez podwójną wymianę według równania



$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4NO_3 + Na_2SO_4 \qquad (3.133)$$

Po I wojnie światowej nastąpił znaczny rozwój przemysłu amoniaku syntetycznego i metodę powyższą zarzucono. Rozpowszechniła się natomiast metoda neutralizacji amoniaku roztworem wodnym kwasu azotowego



$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3 \qquad (3.134)$$

podczas której generowane jest cieplo powodujące odparowanie części wody. Produkcja granulowanej saletry amonowej obejmuje pięć kolejnych operacji:

- neutralizacja amoniaku (otrzymuje się roztwór o stężeniu NH_4NO_3 81% mas.);
- odparowanie części wody (zawartość NH_4NO_3 wzrasta do 95% mas.);
- granulowanie systemem wieżowym (ubywa 1% mas. wody);
- suszenie;
- sortowanie i workowanie.

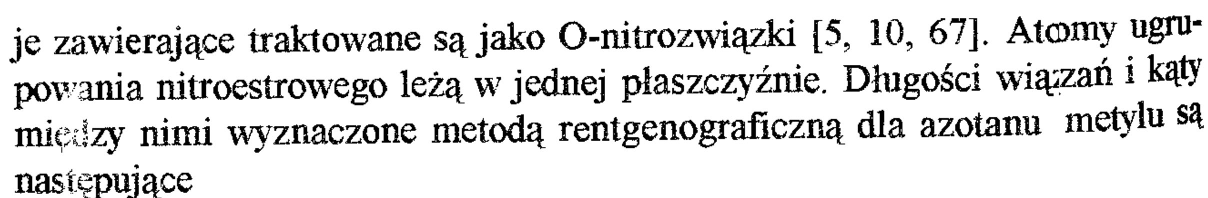
W zakładzie produkującym materiały wybuchowe granulowany azotan amonu jest rozdrabniany lub porowacony w zależności od tego czy będzie

używany jako składnik MW sypkich i plastycznych albo MW granulowanych. Rozdrabnianie granulowanej saletry prowadzi się zazwyczaj jednostopniowo w gniotownikach obrotowych. Natomiast porowacenie jest procesem wielostopniowym i obejmuje następujące operacje:

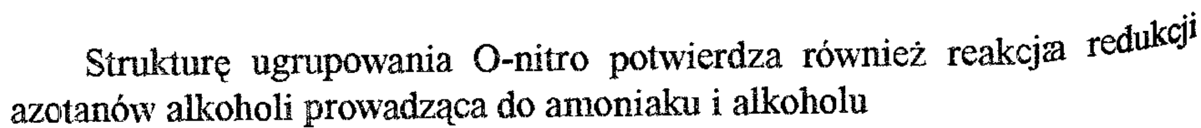
— ogrzewanie saletry w aparacie fluidalnym do temperatury 31°C;
— zraszanie warstwy saletry 50% mas. roztworem wodnym azotanu amonu zawierającym dyspergator i barwnik;
— ogrzewanie złoża do temperatury 80°C;
— chłodzenie saletry do temperatury 31°C;
— powtórne zraszanie ww. roztworem;
— ogrzewanie saletry do temperatury 80°C w celu wysuszenia;
— chłodzenie.

3.3. Ogólna charakterystyka azotanów alkoholi (nitroestrów, O—NO₂)

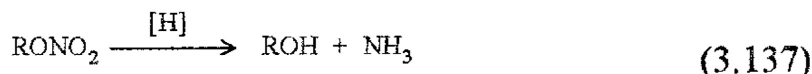
W estrach kwasu azotowego i alkoholi, grupa nitrowa związana jest ze szkieletem węglowym cząsteczki poprzez atom tlenu (3.135). Takie ugrupowanie atomów nazywa się ugrupowaniem nitroestrowym, a związki



je zawierające traktowane są jako O-nitrozwiązki [5, 10, 67]. Atomy ugrupowania nitroestrowego leżą w jednej płaszczyźnie. Długości wiązań i kąty między nimi wyznaczone metodą rentgenograficzną dla azotanu metylu są następujące

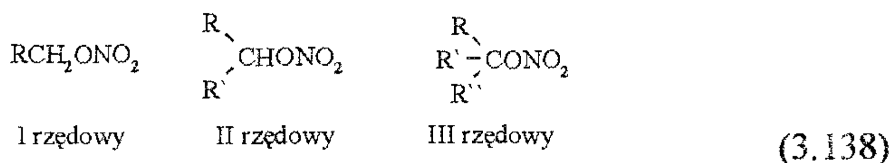


Strukturę ugrupowania O-nitro potwierdza również reakcja redukcji azotanów alkoholi prowadząca do amoniaku i alkoholu



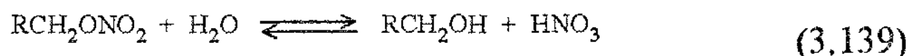
$$RONO_2 \xrightarrow{[H]} ROH + NH_3 \qquad (3.137)$$

W zależności od rzędowości alkoholu wyróżnia się nitroestry pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe



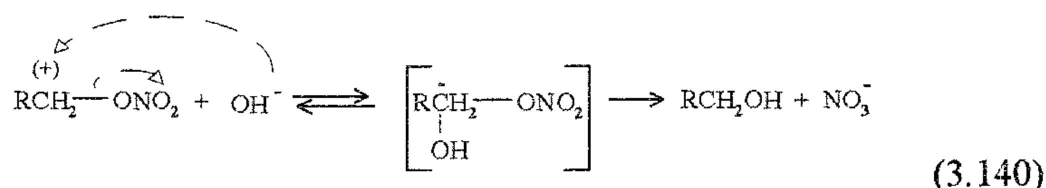
(3.138)

Dla wszystkich nitroestrów charakterystyczna jest ich skłonność do hydrolizy zarówno w środowisku zasadowym jak i kwaśnym



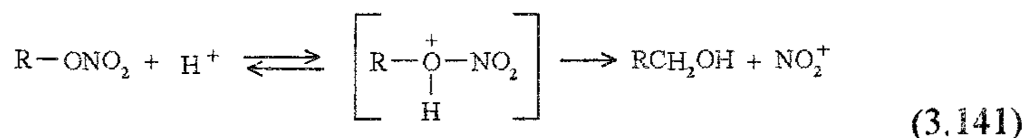
$$RCH_2ONO_2 + H_2O \rightleftarrows RCH_2OH + HNO_3 \qquad (3.139)$$

W obecności zasad hydroliza zachodzi według mechanizmu substytucji nukleofilowej, powodującego atak anionu hydroksylowego na atom węgla z którym związana jest grupa azotanowa



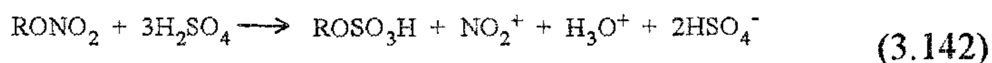
(3.140)

Katalizujące działanie kwasów mineralnych tłumaczone jest natomiast przejściowym tworzeniem kationu oksoniowego w rezultacie protonowania atomu tlenu, łączącego rodnik alkilowy z grupą nitrową



(3.141)

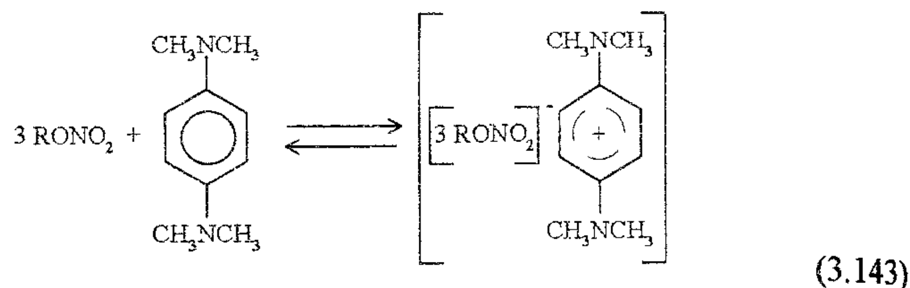
W stężonym kwasie siarkowym niektóre nitroestry ulegają zupełnej transestryfikacji i dysocjacji zgodnie z równaniem



$$RONO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow ROSO_3H + NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (3.142)$$

Dzięki ruchliwości grupy nitrowej, nitroestry są zdolne do nitrowania różnych związków organicznych, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym.

Polinitroestry, np. triazotan gliceryny, heksaazotan mannitolu są silnymi akceptorami elektronów i mogą tworzyć kompleksy donorowo-akceptorowe ze związkami posiadającymi ruchliwe układy Π-elektronowe



(3.143)

W powstałym kompleksie na jeden mol arenu przypada zwykle trzy grupy O-nitrowe [10].

Właściwości spektralne nitroestrów. ***Widma UV.*** Pasma absorpcyjne odpowiadające wzbudzeniu $n \rightarrow \Pi^*$ w O-nitrozwiązkach występuje w zakresie 265÷270 nm. Podobnie jak dla związków C-nitrowych, natężenie pasma jest niewielkie; ε_{max} = 10÷21 [12, 14].

Widma IR. Drgania asymetryczne i symetryczne grupy nitrowej powodują intensywną absorpcję w zakresach 1675÷1621 cm^{-1} i 1301÷1268 cm^{-1} (odpowiednio). Silne pasma drgań walencyjnych wiązania C—O występują w zakresie 1100÷950 cm^{-1}, natomiast drgania walencyjne wiązania O—N dają bardzo silną absorpcję w granicach 880÷815 cm^{-1}. Pasma o średnim natężeniu położone w zakresie 760÷640 cm^{-1} odpowiadają deformacyjnym drganiom grupy nitrowej [10, 12÷14].

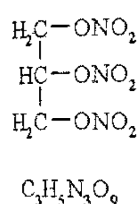
Widma masowe. Podobnie jak w nitroalkanach również w nitroestrach obecność grupy nitrowej wykrywana jest na podstawie pasm jonów NO_2^+ (*m*/*e* = 46) i NO^+ (*m*/*e* = 30). Pik jonu molekularnego nie występuje. W przypadku n-alkilowych mono- i dinitroestrów znaczenie identyfikacyjne ma pasmo jonu $CH_2ONO_2^+$ (*m*/*e* = 76). Dla drugorzędowych nitroestrów o budowie $R(CH_3)CHONO_2$ charakterystyczny jest pik jonu CH_3CHO^+ (*m*/*e* = 44). Triazotan gliceryny daje intensywny pik jonu $CH_2ONO_2^+$ (*m*/*e* = 76) [10].

Właściwości wybuchowe. Nitroestry charakteryzują się małą energią wiązania O—NO_2 (147÷172 kJ/mol) w porównaniu z energią wiązań C—NO_2 (218÷239 kJ/mol) i N—NO_2 (172÷179 kJ/mol). Sprawia to, że nitroestry są względnie mało odporne termicznie, bardzo wrażliwe na oddziaływania mechaniczne i stosunkowo mało trwałe chemicznie. Stosowane w praktyce poliazotany

polialkoholi są materiałami wybuchowymi o wysokich parametrach detonacyjnych. Przyczyną tego jest optymalny stosunek molowy utleniacza i paliwa w ugrupowaniu nitroestrowym; —$CH_2ONO_2 = CO_2 + H_2O + 0,5N_2$. Nitroestry są bardzo szeroko stosowane jako składniki prochów bezdymnych i stałych paliw rakietowych, a także wchodzą w skład wielu przemysłowych materiałów wybuchowych. Szczególne miejsce w tej grupie materiałów wybuchowych zajmuje tetraazotan pentaerytrytu (pentryt). Dzięki symetrycznej budowie cząsteczki posiada właściwości umożliwiające wykorzystanie go w czystej (lub flegmatyzowanej) postaci jako kruszącego materiału wybuchowego.

Estryfikacja alkoholi i wydzielanie produktów reakcji są bardzo niebezpiecznymi operacjami z powodu dużej wrażliwości i małej stabilności nitroestrów w środowisku silnych kwasów.

3.3.1. Triazotan gliceryny (nitrogliceryna, NG)

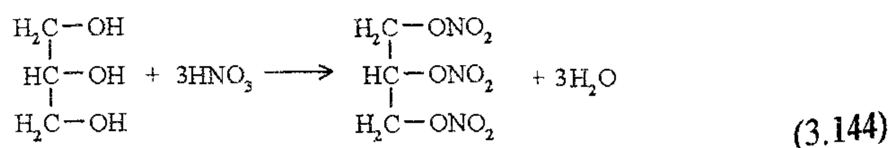


Jeden z najsilniejszych kruszących MW otrzymany po raz pierwszy w 1846 r przez Włocha A. Sobrero. Początkowe zainteresowanie nitrogliceryną było niewielkie z powodu jej dużej wrażliwości na uderzenie i niewygodnej, ciekłej postaci. Dopiero uruchomienie na skalę przemysłową produkcji NG przez Alfreda Nobla i zastosowanie jej w górnictwie w postaci dynamitu — najpierw okrzemkowego, a potem nitrocelulozowego (żelatyna wybuchowa) spowodowało spopularyzowanie nitrogliceryny. Pod koniec ubiegłego stulecia intensywne prace badawcze doprowadziły do opracowania prochów nitroglicerynowych, a później jednorodnych stałych paliw rakietowych, na które obecnie przeznaczana jest główna ilość produkowanej NG.

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [5]. W stanie czystym NG jest oleistą bezbarwną cieczą o gęstości 1,596 g/cm^3. Przy ochładzaniu krzepnie tworząc dwie postaci krystaliczne o temperaturze krzepnięcia 13,2°C (stabilna) i 2,1°C (labilna). Postać labilna bardzo łatwo przechodzi w stabilną. Nitrogliceryna bardzo łatwo ulega przechłodzeniu. Chemicznie czysta NG krzepnie z trudem, ale zawsze w formie labilnej. Natomiast produkt techniczny tworzy ciało stałe odmiany stabilnej. Gęstość kryształów jest większa niż cieczy i wynosi 1,735 g/cm^3. Współczynnik załamania światła n_D^{20}=1,4732. Lepkość w temperaturze 20°C ma wartość 0,0355 Pa. Prężność par w temperaturze 20°C osiąga 0,0015 Pa, a w temperaturze 60°C 8 Pa. Nitrogliceryna dość dobrze rozpuszcza się w wodzie: 1,6 g/dm^3 (15°C); 1,8 g/dm^3 (20°C); 2,5 g/dm^3 (50°C). W wodzie o temperaturze 80°C zaczyna się rozkład. Kwasy rozpuszczają NG powodując jednocześnie jej rozkład.

Nawet śladowe ilości kwasów zapoczątkowują hydrolizę nitrogliceryny i dlatego do przerobu na dynamity lub prochy NG powinna być dokładnie odmyta od kwasów odpadkowych, a dopuszczalna zasadowość odczynu nie może być wyższa niż 0,001%. NG dobrze rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. W dowolnych stosunkach miesza się z alkoholem metylowym, acetonem, eterem dietylowym, lodowatym kwasem octowym, toluenem, benzenem, fenolem, ksylenem, pirydyną, nitrobenzenem, chloroformem itd. Również sama nitrogliceryna jest dobrym rozpuszczalnikiem. Łatwo rozpuszcza nitrozwiązki np. w 100 g NG w temp. 20°C rozpuszcza się 30 g TNT. W nitroglicerynie rozpuszczają się niektóre gatunki nitrocelulozy tworząc roztwory koloidalne, które w większym stężeniu (ponad 12%), podobnie jak rozpuszczone nitrozwiązki, powodują żelatynizację nitrogliceryny. Zjawisko to jest wykorzystywane w produkcji prochów bezdymnych. NG tworzy łatwo roztwory z innymi estrami kwasu azotowego, np. z nitroglikolem lub dinitrochlorohydryną, co znajduje praktyczne wykorzystanie przy wytwarzaniu mrozoodpornych dynamitów. Nitrogliceryna w temperaturze pokojowej jest dostatecznie trwała, wyraźny rozkład zaczyna się przy podgrzewaniu powyżej 50°C. Temperatura pobudzenia NG wynosi 215°C. Ciepło wybuchu — 6163 kJ/kg, ciepło tworzenia — 3462 kJ/mol, objętość właściwa gazowych produktów — 716 dm^3. Zdolność do wykonania pracy w próbie Trauzla wynosi 550 cm^3. Prędkość detonacji w stanie ciekłym przy słabym pobudzeniu 1,1÷2,0 km/s, w stanie stałym 8,0÷8,5 km/s.

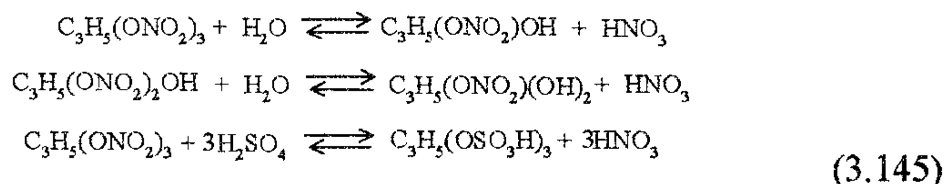
Otrzymywanie [5, 23]. Nitroglicerynę otrzymuje się na drodze estryfikacji gliceryny mieszaniną nitrującą. Ogólny przebieg reakcji można zapisać równaniem



$$\begin{matrix} H_2C-OH \\ | \\ HC-OH \\ | \\ H_2C-OH \end{matrix} + 3HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} H_2C-ONO_2 \\ | \\ HC-ONO_2 \\ | \\ H_2C-ONO_2 \end{matrix} + 3H_2O \qquad (3.144)$$

Proces zachodzi stopniowo — najpierw tworzy się monoazotan gliceryny, potem diazotan, a w końcu triazotan gliceryny. Aby nastąpiło pełne przereagowanie gliceryny należy użyć 20% nadmiaru kwasu azotowego w stosunku do ilości teoretycznej. Dla uzyskania maksymalnej wydajności stosuje się bezwodną mieszaninę kwasu azotowego i siarkowego, w której stężenie kwasu azotowego wynosi co najmniej 50%. W czasie reakcji utrzymuje się temperaturę w nitratorach na poziomie 20÷25°C (zależnie od metody) przy użyciu specjalnych mieszanin chłodzących krążących w wężownicach i stosowaniu intensywnego mieszania. W miarę upływu czasu w mieszaninie reakcyjnej spada stężenie kwasu

azotowego, a rośnie ilość wydzielającej się wody. Mogą wówczas powstać warunki sprzyjające hydrolizie nitrogliceryny



$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)OH + HNO_3$$

$$C_3H_5(ONO_2)_2OH + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)(OH)_2 + HNO_3$$

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons C_3H_5(OSO_3H)_3 + 3HNO_3 \qquad (3.145)$$

W praktyce hydroliza nie zachodzi jeśli użyte kwasy zawierają poniżej 12% wody i powyżej 8% kwasu azotowego. Następuje wówczas tylko rozpuszczanie nitrogliceryny w kwasie odpadkowym. W procesie wytwarzania nitrogliceryny bardzo ważnym zagadnieniem jest wydzielanie i oczyszczanie produktu - wymywanie wodą resztek kwasu lub ich neutralizacja za pomocą wodnego roztworu węglanu sodu. Operacje te wykonuje się w aparatach typu odstojnik-separator, albo płuczka w temperaturze poniżej 30°C. Oczyszczoną nitroglicerynę transportuje się do dalszego przerobu w specjalnych (ze względów bezpieczeństwa) niewielkich zbiornikach lub rurociągami (na odległość nawet kilkuset metrów) w postaci emulsji wodnej.

Wytwarzanie nitrogliceryny i jej separacja z mieszaniny zużytych kwasów są najbardziej niebezpiecznymi procesami w technologii produkcji materiałów wybuchowych. Mimo szczególnego przestrzegania warunków procesu, czystości surowców i podjęcia niezbędnych środków bezpieczeństwa nie można całkowicie wyeliminować zagrożenia wybuchowego. Dlatego współczesne rozwiązania technologiczne zalecają, w trosce o bezpieczeństwo pracującej załogi, pełną automatyczną kontrolę wszystkich parametrów i wskaźników procesu oraz zdalne sterowanie jego przebiegiem. Przykładem takiego rozwiązania jest tzw. „inżektorowa" metoda otrzymywania nitrogliceryny opracowana w Szwecji. Jest to metoda ciągła. Istota rozwiązania polega na zastąpieniu klasycznych nitratorów inżektorem (o pojemności kilkuset cm^3), w którym strumień mieszaniny nitrującej zasysa odpowiednią ilość gliceryny. Dzięki dobremu wymieszaniu i krótkotrwałemu przebywaniu reagentów w przestrzeni inżektora (0,5÷1 s) możliwe było podniesienie temperatury estryfikacji do 40÷45°C. Po opuszczeniu inżektora mieszanina reakcyjna przepływa przez chłodnicę, w której następuje obniżenie temperatury do 15°C i trafia do wirówki, gdzie zachodzi oddzielenie nitrogliceryny od kwasu, a potem do następnego inżektora, w którym powstaje wodna emulsja nitrogliceryny. Emulsja ta stanowi surowy produkt wymagający oczyszczenia z pozostałości kwasów. Oczyszczanie (stabilizację) prowadzi się przemywając nitroglicerynę najpierw wodą, a następnie 0,5% roztworem

węglanu sodu i znowu wodą. Czas przemywania trwa ok. 20 min, a temperatura mediów 25°C.

Zastosowanie nitrogliceryny. Główne kierunki współczesnych zastosowań NG to przede wszystkim prochy bezdymne i jednorodne stałe paliwa rakietowe. Ponadto znaczące ilości nitrogliceryny przerabia się na dynamity i inne górnicze MW (amonity, barbaryty). Znane są również przykłady wykorzystywania NG do produkcji plastycznych MW. Nitrogliceryna ma właściwości toksyczne. Wdychanie par lub kontakt przez skórę oraz błony śluzowe powoduje rozszerzanie naczyń krwionośnych i obniżenie ciśnienia krwi. Głównym objawem zatrucia jest silny ból głowy, który można złagodzić pijąc mocną kawę. Zjawisko fizjologicznego oddziaływania na organizm ludzki jest w niektórych krajach wykorzystywane do celów leczniczych. Alkoholowy roztwór nitrogliceryny miesza się z laktozą i po odparowaniu alkoholu tabletkuje. Tabletki zawierające określoną ilość (0,5 mg) NG służą do szybkiego obniżania ciśnienia krwi u osób z objawami nadciśnienia i zagrożeniem wylewu krwi do mózgu [79].

3.3.2. Diazotan glikolu etylenowego (nitroglikol)

H_2C-ONO_2
H_2C-ONO_2

$C_2H_4O_6N_2$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [5, 23]. Nitroglikol jest bezbarwną, przezroczystą cieczą o temperaturze krzepnięcia –22°C i wrzenia 70°C pod ciśnieniem 266 Pa (2 mmHg). Gęstość cieczy w temperaturze 20°C wynosi 1,489 g/cm^3, a lepkość 4,2 cP. Współczynnik załamania światła w temperaturze 15°C ma wartość n_D^{15}= 1,4491. Nitroglikol wykazuje dość dużą lotność (tablica 3.17).

Tablica 3.17

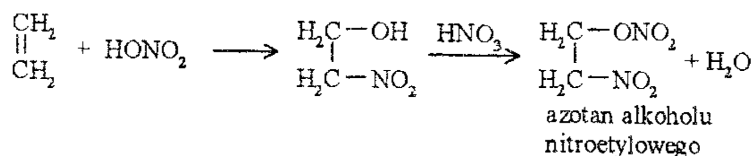
Prężność par nitroglikolu w różnych temperaturach [5]

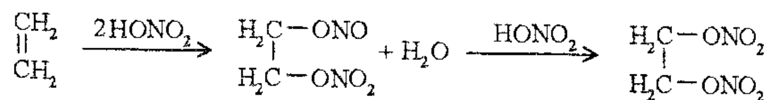
Temperatura [°C]	0	20	22	40	60	80	100
Ciśnienie par [Pa]	0,58	5,06	7,46	34,66	173,3	786,5	2932,6

Z powodu wysokiej lotności (20-krotnie przewyższającej lotność nitrogliceryny) nitroglikol nie znajduje zastosowania w produkcji prochów bezdymnych. Jest bardziej trwały niż nitrogliceryna — pierwsze oznaki rozkładu w temperaturze 75°C występują po 11 dniach, ale w próbie Abla daje pozytywny wynik spowodowany lotnością par i ich kondensacją na papierku wskaźnikowym [23]. Nitroglikol rozpuszcza się w większości rozpuszczal-

ników organicznych podobnie jak nitrogliceryna. W wodzie natomiast jego rozpuszczalność jest nieco większa: 6,2 g/cm^3 (15°C) i 9,2 g/cm^3 (50°C). Nitroglikol jest lepszym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy niż nitrogliceryna. W reakcjach z zasadami i kwasami nitroglikol zachowuje się analogicznie jak nitrogliceryna. Temperatura pobudzenia nitroglikolu wynosi 195÷200°C, ciepło wybuchu — 7390 kJ/kg , a ciepło tworzenia –259,1 kJ/mol. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym jest równa 650 cm^3. Prędkość detonacji 8,3 km/s przy gęstości 1,48 g/cm^3. Objętość właściwa gazowych produktów ma wartość 737 dm^3 [5]. Wrażliwość nitroglikolu na uderzenie jest niższa od nitrogliceryny — wybucha przy spadku młota o masie 2 kg z wysokości 20÷25 cm. Nitroglikol analogicznie do nitrogliceryny powoduje rozszerzanie naczyń krwionośnych i obniżenie ciśnienia tętniczego krwi. Działanie fizjologiczne jest jednak silniejsze i szybsze, co wynika z większej lotności nitroglikolu.

Otrzymywanie i zastosowanie. Nitroglikol powstaje w wyniku estryfikacji glikolu etylenowego mieszaniną nitrującą. Proces prowadzi się zwykle w tej samej instalacji, w której produkuje się nitroglicerynę, a nawet często stosuje się mieszaninę obu surowców (glikolu i gliceryny), aby uzyskać produkt do tzw. „niezamarzających" dynamitów. Reakcja estryfikacji może być prowadzona w niższej temperaturze 10÷15°C. Wyższa temperatura obniża wydajność. Ważnym problemem przy wytwarzaniu nitroglikolu jest usunięcie resztek kwasu. Wymywanie wodą prowadzi się w możliwie niskiej temperaturze i przy użyciu jak najmniejszej ilości wody, aby zmniejszyć straty produktu na skutek rozpuszczania i lotności. Otrzymywanie nitroglikolu jest bardziej bezpieczne niż nitrogliceryny, gdyż stanowi on substancję mniej wrażliwą na bodźce mechaniczne i cieplne oraz jest bardziej odporny na kontakt z kwasem odpadkowym. Oprócz „klasycznej" metody otrzymywania, nitroglikol można także uzyskać w reakcji etylenu z kwasem azotowym

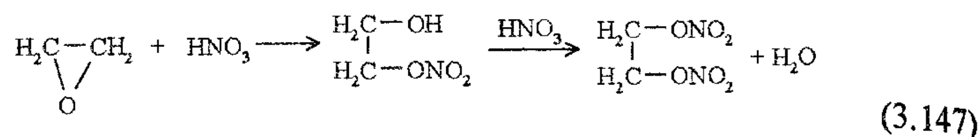




(3.146)

Stwierdzono jednak, że produkt tych reakcji jest mieszaniną związków, które trudno wykorzystać bez rozdziału (z powodu małej trwałości alkoholu nitroetylowego). Rozdzielanie natomiast obniża wydajność i podwyższa

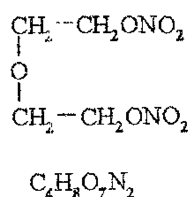
koszt wytwarzania nitroglikolu z etylenu i dlatego metoda ta nie znalazła zastosowania w praktyce. Jeszcze innym sposobem otrzymania nitroglikolu jest działanie kwasem azotowym na tlenek etylenu i estryfikacja otrzymanego produktu mieszaniną nitrującą



(3.147)

Metoda ta szerzej się nie przyjęła. Mimo wysokich parametrów detonacyjnych nitroglikol nie znajduje obecnie szerszego zastosowania. Używa się go jedynie w produkcji dynamitów jako dodatek gwarantujący plastyczność składników MW w niskich temperaturach (do –20°C).

3.3.3. Diazotan glikolu dietylowego (dinitrodiglikol, DNDG)



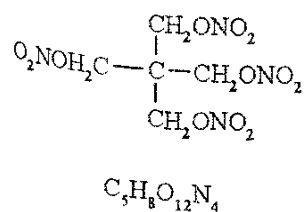
$C_4H_8O_7N_2$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [5]. Dinitrodiglikol jest bezbarwną oleistą cieczą o gęstości 1,385 g/cm^3 w temperaturze 20°C. Współczynnik załamania światła n_D^{20} = 1,4517. Temperatura krzepnięcia: odmiany stabilnej +2°C, odmiany labilnej –10,9°C. Prężność par jest wyższa od nitrogliceryny i niższa od nitroglikolu: 0,48 Pa (20°C); 17,3 Pa (60°C). Rozpuszczalność w wodzie dinitroglikolu: 4 g/dm^3 (25°C) i 4,6 g/dm^3 (50°C) jest wyższa niż nitrogliceryny. DNDG dobrze rozpuszcza się w nitroglicerynie, nitroglikolu, eterze dietylowym, alkoholu metylowym. Trudno rozpuszcza się w alkoholu etylowym, disiarczku węgla i tetrachlorku węgla. Lepkość w temperaturze 20°C wynosi 8,1 cP. Dinitroglikol znacznie lepiej niż nitrogliceryna rozpuszcza nitrocelulozę. Trwałość chemiczna DNDG jest podobna do trwałości nitrogliceryny, jednak w środowisku zasadowym hydroliza przebiega wolniej, a pod wpływem kwasu odpadkowego ulega rozkładowi łatwiej niż nitrogliceryna. Temperatura pobudzenia 210÷215°C. Zdolność do wykonania pracy mierzona w próbie Trauzla wynosi 425 cm^3. Objętość właściwa gazowych produktów wybuchu — 919 dm^3. Ciepło wybuchu — 4459 kJ/kg.Ciepło tworzenia — 412 kJ/mol [40]. Prędkość detonacji przy gęstości 1,38 g/cm^3 wynosi 6,6 km/s [40]. Wrażliwość na uderzenie DNDG jest znacznie niższa od nitrogliceryny

i nitroglikolu, wybucha przy spadku młota o masie 2 kg z wysokości 170÷175 cm [5]. Działanie fizjologiczne na organizm ludzki jest analogiczne jak w przypadku już opisanych nitroestrów.

Otrzymywanie i zastosowanie [5]. Pierwszy opis metody otrzymywania dinitrodiglikolu podał Rinkenbach w 1927r. Polegał on na działaniu mieszaniną nitrującą na dietylenoglikol w temperaturze 10÷15°C. Obecnie proces produkcji DNDG przebiega podobnie. Wykorzystuje się do tego celu taką samą instalację jak do otrzymywania nitrogliceryny. Reakcję estryfikacji dietylenoglikolu prowadzi się przy ok. 60% nadmiarze (w stosunku do teoretycznego) kwasu azotowego, w temperaturze 15÷20°C, a po zakończeniu procesu mieszaninę chłodzi się do 10°C i przesyła do separatora, w którym utrzymuje się tę temperaturę za pomocą solanki krążącej w wężownicach chłodzących o dużej powierzchni wymiany ciepła. Rozdzielenie zachodzi szybko (po ok. 7 min) dzięki stosunkowo dużej różnicy gęstości produktu i kwasu odpadkowego. Ważnym zagadnieniem w produkcji dinitroglikolu jest konieczność szybkiego rozkładu kwasu odpadkowego zawierającego do kilku procent nitroestru, aby nie dopuścić do rozkładu wybuchowego, który może nastąpić już po kilku godzinach. Kwas rozkłada się w kolumnach denitracyjnych. Kolejnym etapem oczyszczania produktu jest dwukrotne przemywanie go wodą. Również woda z przemywania zawiera oprócz kwasów rozpuszczony DNDG i dlatego kierowana jest do kolumn denitracyjnych. Na skutek strat wynikłych z rozpuszczania DNDG w kwasach i wodzie końcowa wydajność estryfikacji dietylenoglikolu wynosi 92% wydajności teoretycznej. Dinitrodiglikol ma przede wszystkim zastosowanie w produkcji prochów i stałych paliw rakietowych. Lepiej i łatwiej rozpuszcza nitrocelulozę niż nitrogliceryna i nitroglikol oraz jest od tych nitroestrów znacznie mniej wrażliwy na bodźce mechaniczne. „Ciasto" prochowe zawierające DNDG jest bardziej plastyczne i umożliwia wprowadzenie większej ilości nierozpuszczalnych dodatków (np. nitroguanidyny), łatwiej się obrabia na walcach niż „ciasto" z innymi nitroestrami.

3.3.4. Tetraazotan pentaerytrytu, (pentryt, nitropenta, ten, PETN)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [23, 40]. Związek ten występuje w postaci bezbarwnych lub białych kryształów o gęstości 1,77 g/cm^3 i temperaturze topnienia 141,3°C, nierozpuszczalnych w wodzie (0,01% — 19°C i 0,035% — 100°C), trudno rozpuszczalnych w zimnym alkoholu etylowym, benzenie, toluenie.

PETN dość dobrze rozpuszcza się w octanie metylu, a najlepiej w acetonie (30% w temperaturze wrzenia), z którego najczęściej jest krystalizowany. Stosunkowo dobrze rozpuszcza się w ciekłych lub stopionych nitrozwiązkach i estrach kwasu azotowego tworząc eutektyki (tablica 3.18).

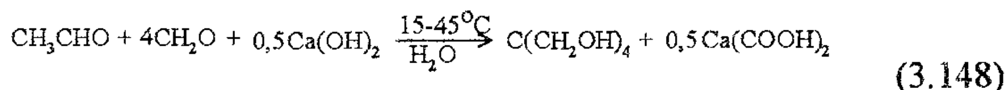
Tablica 3.18

Zawartość różnych związków przy tworzeniu eutektyków z pentrytem

Nazwa związku chemicznego	m-DNB	2,4-DNT	α - TNT	Tetryl	Centralit I	Nitromannit
Zawartość [%] w mieszaninie z PETN	80	90	87	70	88	80
Temperatura topnienia eutektyku [°C]	82,4	67,3	76,1	111,3	68	101,3

PETN wykazuje dużą odporność chemiczną. W odróżnieniu od większości nitroestrów nie reaguje z siarczkiem sodu, nie tworzy połączeń addycyjnych z nitrozwiązkami aromatycznymi. Gotowanie w 2,5% roztworze NaOH wywołuje powolny rozkład. Spośród wszystkich nitroestrów pentryt cechuje się najwyższą trwałością chemiczną. Pod wpływem ogrzewania rozkłada się dopiero powyżej temperatury topnienia. Temperatura pobudzenia pentrytu wynosi 202÷205°C, a objętość właściwa gazowych produktów 823 dm^3. Ciepło wybuchu osiąga wartość 6406 kJ/kg, a ciepło tworzenia 502,8 kJ/mol. Prędkość detonacji przy gęstości 1,7 g/cm^3 wynosi 8,3 km/s [5]. Zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym — 500 cm^3. Wrażliwość na uderzenie w standardowej próbie Kasta (10 kg — 25 cm) wynosi 100%. Pentryt wykazuje dużą zdolność pobudzenia do detonacji, wystarczy 0,01 g azydku ołowiu do zainicjowania rozkładu wybuchowego. Nawet po flegmatyzacji woskiem (dodatek 10%) detonuje z łatwością. W stanie suchym łatwo się elektryzuje. PETN odznacza się znacznie mniejszą toksycznością niż inne nitroestry. To wynika z jego małej rozpuszczalności. Cecha ta wykorzystywana jest w medycynie do długofalowego, powolnego obniżania ciśnienia krwi.

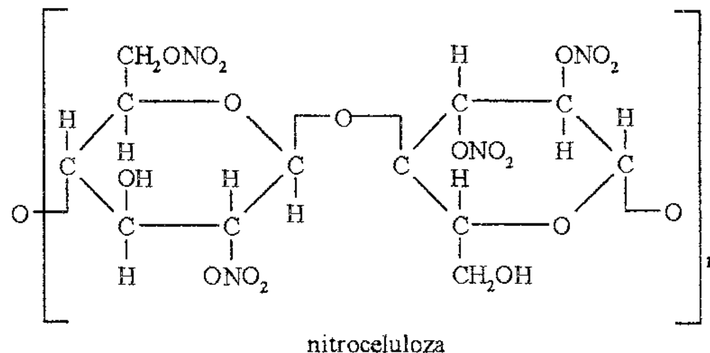
Metody otrzymywania i zastosowanie [5, 23]. Znanych jest kilka metod otrzymywania pentrytu, ale różnią się jedynie warunkami procesu (temperaturą, stężeniem kwasu, sposobem wydzielania produktu). We wszystkich stosuje się jako surowiec pentaerytryt, który można stosunkowo łatwo otrzymać w wyniku dysproporcjonowania produktu kondensacji aldolowej powszechnie dostępnych aldehydów: octowego i mrówkowego wobec wodorotlenku wapnia [23]



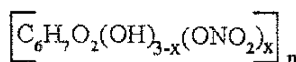
$$CH_3CHO + 4CH_2O + 0{,}5Ca(OH)_2 \xrightarrow[H_2O]{15\text{-}45^{\circ}C} C(CH_2OH)_4 + 0{,}5Ca(COOH)_2 \qquad (3.148)$$

Spośród kilku metod wytwarzania pentrytu najbardziej rozpowszechniona polega na wsypywaniu pentaerytrytu do stężonego kwasu azotowego o gęstości 1,51 g/cm^3 i utrzymywaniu temperatury reagentów na poziomie nie przekraczającym 25°C. Tworzący się pentryt jest trudno rozpuszczalny w kwasie azotowym i wytrąca się z kwasu w postaci drobnych kryształów. Powstałą zawiesinę produktu w zużytym kwasie (ok. 80% HNO_3) przesyła się do krystalizatora, gdzie rozcieńcza się ją zimną wodą do stężenia ok. 30% HNO_3. Całkowicie wydzielony pentryt odsącza się, przemywa wodą, rozcieńczonym roztworem węglanu sodu i krystalizuje z acetonu. Krystalizacja polega na rozpuszczeniu pentrytu we wrzącym acetonie, przefiltrowaniu roztworu i wytrąceniu kryształów dodatkiem wody w takiej ilości, aby stężenie acetonu zmniejszyć do poziomu ok. 50%. Otrzymaną zawiesinę wygrzewa się w kolumnie destylacyjnej, aż do całkowitego usunięcia acetonu, a pozostałą mieszaninę wody i pentrytu przesyła do odfiltrowania. Oczyszczony pentryt, przeznaczony do dalszego przerobu w postaci krystalicznej, pozostawia się w stanie wilgotnym i transportuje z zawartością 10÷15% wody. Aby zmniejszyć wrażliwość pentrytu na bodźce mechaniczne, poddaje się go flegmatyzacji z użyciem 10% wosku (najczęściej ziemnego — montanowego). Flegmatyzację wykonuje się w wodzie w analogiczny sposób jak w przypadku heksogenu lub oktogenu. Pentryt nie flegmatyzowany służy do wyrobu lontu detonujacego, do wytwarzania detonatorów odlewanych z mieszaniny ze stopionym trotylem (pentolit) i jako ładunki wtórne prasowane w spłonkach pobudzających. W postaci flegmatyzowanej służy przede wszystkim do wyrobu plastycznych mieszanin wybuchowych (np. PMW-Semtex lub PBX) i do prasowania detonatorów lub niewielkich ładunków kumulacyjnych.

3.3.5. Azotan celulozy, (nitroceluloza, NC, piroksylina, bawełna strzelnicza)



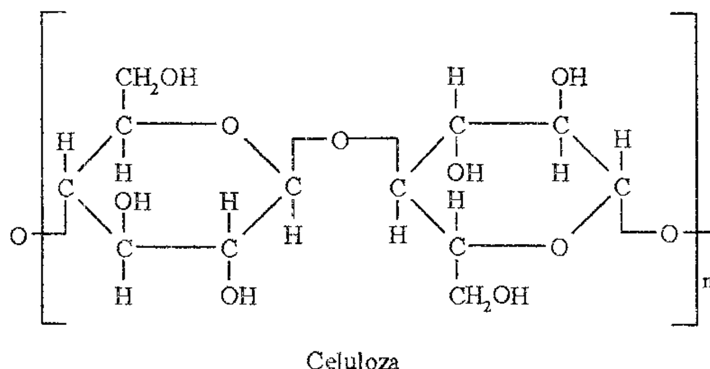
nitroceluloza



$$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$$

Nitroceluloza jest najbardziej znanym i rozpowszechnionym produktem estryfikacji polisacharydów. Po raz pierwszy otrzymał ją Braconnot w 1833 r. przez działanie kwasem azotowym na celulozę, ale dopiero po opracowaniu przez Abla metody stabilizacji NC i odkryciu jej możliwości rozpuszczania się w alkoholu etylowym i eterze (Vieille), a także w nitroglicerynie (Abel i Nobel) nitroceluloza stała się jednym z najpopularniejszych MW [23].

Właściwości fizykochemiczne celulozy [5, 23]. Głównym surowcem do otrzymywania azotanu celulozy jest celuloza. Stanowi ona podstawowy składnik komórek roślinnych. Celuloza jest polimerem łańcuchowym, którego ogniwa tworzą cząstki celobiozy połączone wiązaniami β-glikozydowymi w pozycjach 1,4. W każdym pierścieniu celulozy znajdują się trzy wolne grupy hydroksylowe. Ciężar cząsteczkowy celulozy wynosi przeciętnie 300000÷500000, a jej gęstość 1,57÷1,59 g/cm^3 [76]

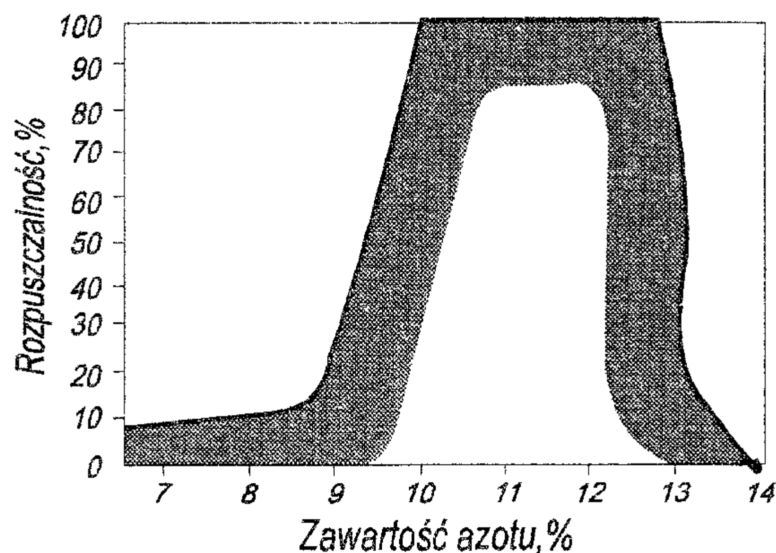


Celuloza (3.149)

Obecność grup hydroksylowych powoduje, że celuloza jest higroskopijna i może zaadsorbować od 15 do 30% wody. Praktycznie nie rozpuszcza się w żadnym rozpuszczalniku organicznym, w wodzie i w kwasach. Jedynym rozpuszczalnikiem celulozy jest amoniakalny roztwór tlenku miedziowego (odczynnik Schweitzera). Celuloza nie jest substancją jednorodną. Oprócz długich łańcuchów zwanych α-celulozą, zawiera także krótsze fragmenty tzw. hydrocelulozy i oksycelulozy powstałe na skutek redukcji lub utlenienia, określone mianem β-celulozy, a ponadto towarzyszą celulozie inne łańcuchy polisacharydów utworzone z ogniw pentozowych lub heksozowych, które nazywa się hemicelulozą lub γ-celulozą. Poszczególne odmiany α, β, γ-celulozy zachowują się w różny sposób wobec 17÷18% wodnego roztworu NaOH. Odmiana α pęcznieje, a pozostałe rozpuszczają się, przy czym po zakwaszeniu roztworu kwasem azotowym wytrąca się odmiana β, a w roztworze pozostaje γ-celuloza. Powyższa reakcja służy do oceny czystości celulozy. Najczystszą celulozę pozyskuje się z bawełny, w której zawartość α-celulozy może dochodzić do 97%. Innym źródłem celulozy jest drewno znacznie uboższe w α-celulozę, gdyż znajduje się w nim zaledwie 45÷60%, reszta to lignina, kwasy żywiczne i β- i γ-celuloza. W wyniku odpowiednich metod chemicznych — siarczynowej (kwaśnej) lub siarczanowej (zasadowej) — z drewna otrzymuje się celulozę o zawartości ok. 94% α-celulozy. Celuloza przeznaczona do przerobu na nitrocelulozę powinna być rozdrobniona i wysuszona. Z zakładów celulozowych lub z plantacji bawełny dostarczana jest zwykle w postaci arkuszy lub w belach. Rozdrabnianie wykonuje się w specjalnych szarpaczach, a suszenie do zawartości 1÷2% wody odbywa się w czasie transportu pneumatycznego z nadmuchem podgrzewanego powietrza.

Właściwości fizyczne nitrocelulozy [23]. Jak wynika z przedstawionego wyżej wzoru, azotan celulozy nie jest produktem, który można przedstawić w postaci jednoznacznego wzoru chemicznego. Podstawienie grup azotanowych w miejsce hydroksylowych nie zachodzi jednakowo i regularnie w każdym pierścieniu łańcucha, a zamiana wszystkich grup hydroksylowych jest bardzo trudna, wymaga specjalnych warunków reakcji i daje produkt o małej trwałości chemicznej. Teoretycznie, po podstawieniu wszystkich grup hydroksylowych, zawartość azotu w nitrocelulozie będzie wynosiła 14,14%. W praktyce jednak osiąga się niższe stężenia do 13,5%. Do produkcji MW stosuje się NC o zawartości 12÷13,5% azotu, niższe stężenia przeznaczane są do wyrobu lakierów nitrocelulozowych. Zawartość azotu w azotanie celulozy pozwala na sprecyzowanie składu chemicznego nitrocelulozy i nazywa się liczbą azotową. Liczbie azotowej 14,14% N odpowiada wzór $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ — triazotan celulozy, podczas gdy diazotan celulo-

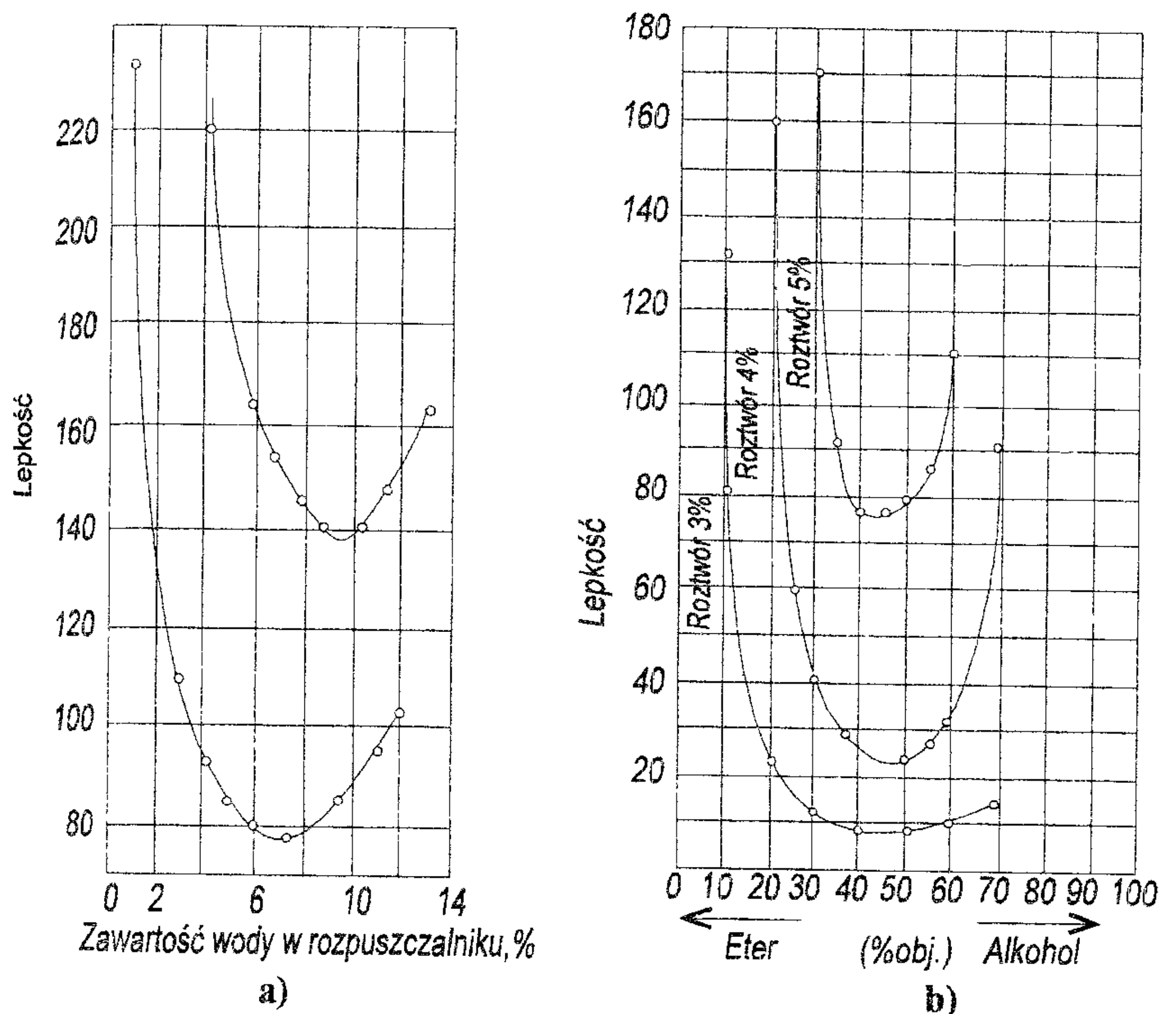
zy ma wzór $[C_6H_8O_3(ONO_2)_2]_n$ i liczbę azotową 11,11% N, a monoazotan celulozy $[C_6H_9O_4(ONO_2)]_n$ i liczbę azotową 6,76% N. Gęstość nitrocelulozy wynosi 1,65÷1,67 g/cm^3. Rozpuszczalność NC w różnych rozpuszczalnikach zależy od liczby azotowej i masy cząsteczkowej. W acetonie i octanie etylu rozpuszczają się azotany celulozy o liczbie azotowej N>10%. W alkoholu etylowym natomiast dobrze rozpuszcza się NC o zawartości 7÷10% N. Rozpuszczalność NC w mieszaninie etanolu i eteru dietylowego przedstawiono na rys. 3.8.



Rys. 3. 8. Zależność rozpuszczalności nitrocelulozy w mieszaninie etanol/eter dietylowy (1:2) od zawartości azotu

Rozpuszczalność NC stanowi ważny parametr decydujący o jej zastosowaniu. Również istotną cechą jest lepkość powstałych roztworów NC. Ogólnie znany do przewidzenia jest wpływ temperatury i stężenia NC na lepkość. Wzrost temperatury powoduje spadek lepkości, a wyższemu stężeniu odpowiada wyższa lepkość. Ciekawy jest natomiast wpływ składu rozpuszczalnika lub zawartości wody w rozpuszczalniku, albo w NC na lepkość roztworów NC (rys. 3.9)

Niewielki dodatek wody powoduje spadek lepkości acetonowych roztworów NC. Obserwuje się minimum lepkości, zależne od zawartości NC, w obszarze stężeń 7÷9% (rys. 3.9a). Zwiększona zawartość wody zwiększa lepkość roztworów, aż przy stężeniu ok. 12% zaczyna wytrącać się żel NC. Z pomiarów lepkości roztworów NC w funkcji udziału składników w rozpuszczalniku — alkohol etylowy + eter dietylowy (rys. 3.9b) wynika, że najmniejszą lepkość (przy różnych stężeniach NC) można osiągnąć dla składu alkohol/eter = 55/45 % objętościowych. Zmiana składu w kierunku wzrostu stężenia alkoholu lub eteru powoduje wzrost lepkości.



Rys. 3. 9. Wpływ zawartości wody w acetonie (a) i składu mieszaniny alkohol-eter (b) na lepkość roztworów nitrocelulozy [23]

Właściwości chemiczne i wybuchowe nitrocelulozy. Ze względu na obecność grup estrowych w ogniwach łańcucha NC i mostków tlenowych spinających te ogniwa, nitroceluloza łatwo ulega hydrolizie i depolimeryzacji. Szczególnie jest wrażliwa na działanie zasad. Trwałość chemiczna NC zależy przede wszystkim od dokładności jej wystabilizowania, a ponadto od liczby azotowej. Gatunki o wysokiej zawartości azotu są mniej trwałe.

Stabilizacja nitrocelulozy polega na usunięciu spomiędzy włókien resztek kwasów pozostałych z procesu estryfikacji. Chodzi przy tym przede wszystkim o kwas siarkowy z mieszaniny nitrującej, gdyż azotowy wypłukuje się stosunkowo łatwo. Kwas siarkowy podczas estryfikacji wnika w głąb włókien i może tworzyć estry lub wodoroestry z celulozą, a w miarę postępu podstawiania grup hydroksylowych grupami azotanowymi cząsteczki kwasu siarkowego zostają uwięzione między włóknami, z powodu swojej liofobowości w stosunku do grup azotanowych.

Nitroceluloza jest wrażliwa na działanie światła. Światło powoduje jej powolną denitrację i depolimeryzację. NC w miarę wzrostu temperatury ulega powolnemu rozkładowi z wydzieleniem tlenku azotu NO, który utlenia się do NO_2. Tlenki te tworzą z wodą odpowiednie kwasy: azotawy lub azotowy i atakują dalsze cząsteczki NC przyśpieszając ich rozkład. Temperatura pobudzenia nitrocelulozy wynosi 160÷180°C, zależnie od szybkości ogrzewania. Ciepło wybuchu i objętość gazowych produktów zależą od liczby azotowej. Dla NC o zawartości 13,3% N ciepło wybuchu wynosi 4408 kJ/kg, a objętość właściwa gazów — 875 dm^3, ciepło tworzenia — 2394 kJ/kg. Zdolność do wykonania pracy w bloku ołowianym — 370 m^3. Prędkość detonacji nitrocelulozy suchej, zaprasowanej do gęstości 1,3 g/cm^3 wynosi 6,3 km/s. Nitroceluloza sucha jest bardzo łatwo palna i wrażliwa na płomień, a także na bodźce mechaniczne. Dla zapewnienia bezpiecznego transportu, do nitrocelulozy dodaje się 25÷30% wody.

Otrzymywanie nitrocelulozy [5, 23]. Znanych jest wiele metod estryfikacji celulozy w celu uzyskania azotanu celulozy. W praktyce przemysłowej stosuje się jednak prawie wyłącznie metodę z użyciem mieszaniny nitrującej. Spośród innych metod na uwagę zasługuje także sposób, w którym używa się mieszaniny kwasu azotowego i fosforowego, gdyż pozwala on osiągnąć w produkcie liczbę azotową 14% N. Ciekawa jest również estryfikacja kwasem azotowym, w obecności soli mineralnych tworzących hydraty, np. $Mg(NO_3)_2$ lub Na_2SO_4, ponieważ NC z tej metody daje się bardzo łatwo wystabilizować. Metody te jednak w dużej skali są nieekonomiczne.

Proces estryfikacji celulozy mieszaniną nitrującą określają cztery podstawowe parametry: skład mieszaniny kwasów, temperatura procesu, czas trwania estryfikacji i moduł kwasowy, czyli stosunek masowy celulozy do kwasu, który w zależności od gatunku stosowanej celulozy waha się w granicach 1:50÷1:30. Najistotniejszą rolę spośród tych parametrów odgrywa skład mieszaniny nitrującej, gdyż decyduje o zawartości azotu w końcowym produkcie (tablica 3.19).

Tablica 3.19

Wpływ parametrów procesu na stopień estryfikacji celulozy [76]

Skład mieszniny [%]			Temperatura estryfikacji [°C]	Czas estryfikacji [min]	Moduł kwasowy	Liczba azotowa [% N]
H_2SO_4	HNO_3	H_2O				
61,0	20,0	19,0	25	40	1:42	10,9–11,2
59,5	22,0	18,5	18-25	40	1:45	11,2–11,5
61,0	21,5	17,5	26-28	40	—	11,5–11,8
62,4	21,5	16,1	24-26	40	—	11,8–12,1
62,0	22,5	15,5	22-27	40	1:49	12,2–12,5
67,8	22,0	10,2	18-25	40	1:45	13,2–13,4

W praktyce przemysłowej nie stosuje się niższych zawartości wody w mieszaninie nitrującej niż 10%, gdyż mała ilość wody sprzyja tworzeniu estrów kwasu siarkowego, które obniżają trwałość NC i utrudniają jej stabilizację. Estryfikację prowadzi się w temperaturze 5÷30°C w zależności od wymaganej lepkości produktu. Im niższa temperatura procesu tym wyższą lepkość może dawać NC w acetonowym roztworze. Podwyższenie temperatury estryfikacji powoduje wzrost szybkości procesu, ale przekroczenie temperatury 40°C jest niebezpieczne ze względu na szybkość przebiegu silnie egzotermicznych reakcji utleniania, trudnych do opanowania i zdolnych spowodować zapłon i rozkład wybuchowy mieszaniny reakcyjnej. Proces estryfikacji przebiega stosunkowo szybko i maksymalną zawartość azotu osiąga się już po kilkunastu minutach, ale w praktyce czas ten przedłuża się do 25÷40 min, aby ujednolicić właściwości w całej masie reakcyjnej. Jednak wydłużenie czasu procesu ponad godzinę prowadzi do spadku lepkości NC i obniża zdolność produkcyjną instalacji. Mieszanina nitrująca ma wysoką gęstość w porównaniu z pozorną (usypową) gęstością stosowanej celulozy i dlatego w procesie estryfikacji wskazane jest użycie dużego nadmiaru kwasów w stosunku do ilości teoretycznych, aby nastąpiło całkowite zwilżenie surowca i aby możliwe było odprowadzenie ciepła reakcji przez kwas do ścianek płaszcza lub wężownicy chłodzącej nitratora.

Proces estryfikacji przeprowadza się w nitratorach, do których po wlaniu i ochłodzeniu kwasów wsypuje się suchą, rozdrobnioną celulozę. Intensywnie mieszając utrzymuje się temperaturę zawiesiny celulozy w kwasie na określonym poziomie i przez wymagany czas, po czym zawartość nitratora spuszcza się przez dolny zawór do wirówki i tam usuwa kwas odpadkowy, a otrzymaną nitrocelulozę zawierającą jeszcze ok. 30% kwasów, możliwie szybko przesyła (spławia) do płuczek, w których odbywa się wstępne wymywanie reszty kwasów. Zawartość kwasów w NC spada w płuczkach do poziomu ok. 1%. Z płuczek nitroceluloza spławiana jest jako wodna zawiesina o stężeniu 1÷3% NC do kadzi stabilizacyjnych, gdzie odbywa się usuwanie pozostałych jeszcze między włóknami nitrocelulozy resztek kwasów lub rozkład estrów kwasu siarkowego i celulozy podczas gotowania w wodzie i w czasie transportu z jednej kadzi do drugiej przez urządzenia rozdrabniające typu holender lub młynek. Proces stabilizacji nitrocelulozy jest najdłużej trwającym etapem produkcji, zużywającym najwięcej energii i wody. Jeśli stabilizacja nitrocelulozy w kadziach nie daje wymaganego produktu stosuje się wówczas gotowanie w autoklawach pod ciśnieniem. Wystabilizowaną nitrocelulozę odwirowuje się w wirówkach i w stanie wilgotnym (min. 25% wody) przesyła do przerobu.

Klasyfikacja i zastosowanie nirtocelulozy [23, 76]. W zależności od zawartości azotu nitrocelulozę dzieli się na dwie podstawowe grupy: NC kolodionowa (koloksylina) — 10,3÷12,4% N i NC pirokolodionowa (piroksylina) — 12,4÷13,6% N. Piroksylina jest stosowana wyłącznie do celów wybuchowych, natomiast koloksylina przeznaczona jest głównie do wyrobu lakierów, a także do produkcji celuloidu. W grupie piroksyliny wyróżnia się podział na nitrocelulozę wysokoazotową (ponad 13,15% N) — BS_1 lub NC_1 do produkcji dynamitu i jednorodnych paliw rakietowych i niskoazotową (12,4÷12,8% N) — BS_2 lub NC_2 do produkcji prochów nitrocelulozowych oraz odmianę stosowaną do produkcji prochu nitroglicerynowego o symbolu BS_3 lub NC_3 zawierającą ok. 12% N. Symbole literowe w oznaczeniach nitrocelulozy określają jej pochodzenie. BS oznacza bawełnę strzelniczą, tzn. że do produkcji użyto lintersu — krótkich włosków bawełny, zaś NC — nitrocelulozę otrzymaną z celulozy drzewnej. W grupie koloksyliny podział na podgrupy uwzględnia dodatkowo lepkość produktu. Do produkcji lakierów rozpuszczalnych w acetonie, octanie etylu i w mieszaninie alkoholu etylowego oraz eteru dietylowego stosuje się odmianę BK_2 lub NC_2K (11,6÷12,2% N). Nitroceluloza (o małej lepkości) rozpuszczalna w alkoholu etylowym i w acetonie oznaczana BK_4 lub NC_4K (10,3÷11,2%N) przeznaczana jest do produkcji lakierów. Do wyrobu celuloidu stosuje się nitrocelulozę o zawartości 10,6÷11,2%N i oznacza BK_3 lub NC_3K. Nitrocelulozy wysokolepkie z grupy piroksylin stosuje się także jako lepiszcze przy wytwarzaniu plastycznych MW po uprzedniej żelatynizacji, np. w roztworze ftalanu dibutylu.

3.4. Materiały wybuchowe inicjujące

Związki wybuchowe zaliczane do grupy inicjujących MW charakteryzują się wyjątkową łatwością ulegania rozkładowi wybuchowemu. Wyróżniają się spośród innych związków wybuchowych szczególnie dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne (uderzenie, nakłucie, tarcie) i bodźce cieplne (wzrost temperatury, płomień, iskra elektryczna). Inną, ważną cechą inicjujących MW jest krótki okres narastania prędkości rozkładu (szybkie przejście od palenia do detonacji), dzięki czemu nawet w bardzo niewielkich ilościach tych MW (rzędu 0,01g) można osiągnąć maksymalne parametry detonacji.

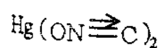
Z tych względów materiały wybuchowe inicjujące są stosowane przede wszystkim w wyrobach i układach pobudzających rozkład wybuchowy in-

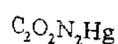
nych MW. Najważniejszym kryterium wyboru danego związku wybuchowego jako środka pobudzającego jest jego zdolność inicjująca rozumiana jako najmniejsza masa tego MW niezbędna do spowodowania detonacji w określonym MW.

Inicjujące MW, zwłaszcza w stanie wysuszonym, bardzo łatwo się elektryzują. Zwalczanie tego zjawiska stanowi ważne zagadnienie przy zapewnianiu bezpiecznych warunków pracy. W celu ograniczenia występowania elektryczności statycznej stosuje się różne zabiegi takie jak: uziemianie urządzeń elektrycznych i mechanicznych, stosowanie substancji przewodzących (grafitu) w wykładzinach podłogowych, nawilżanie powietrza, a nawet wymóg noszenia przez pracowników nieelektryzującej się odzieży z włókien bawełnianych.

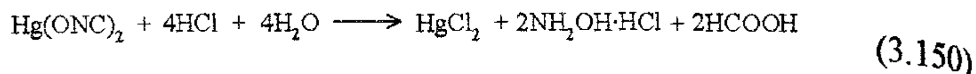
Praca z inicjującymi MW jest wyjątkowo niebezpieczna i wymaga szczególnej ostrożności. Dla zachowania bezpiecznych warunków jej przebiegu, w zakładach produkcyjnych i w laboratoriach badawczych obowiązują specjalne wymagania i ograniczenia takie jak: operowanie możliwie małymi ilościami MW, automatyzacja na stanowiskach pracy szczególnie niebezpiecznych (rozdrabnianie, przesiewanie, suszenie), stosowanie osłon chroniących pracownika przed wybuchem, obowiązek chemicznego niszczenia wszelkich pozostałości i resztek MW.

3.4.1. Piorunian rtęci



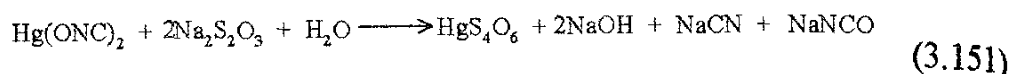


Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [23, 78]. Piorunian rtęci jest najstarszym znanym inicjującym MW. Pierwszy opis jego właściwości podał Howard w 1900 r. Piorunian rtęci tworzy bezbarwne lub szare kryształy o gęstości 4,42 g/cm^3 i gęstości usypowej 1,2 g/cm^3. Jak większość soli rtęci jest trujący. Barwa kryształów nie świadczy o czystości związku. Obie odmiany krystaliczne nie różnią się między sobą własnościami wybuchowymi. Częściej zastosowanie ma jednak postać bezbarwna, ponieważ łatwiej zauważyć w niej obce zanieczyszczenia. W wodzie rozpuszczalność piorunianu rtęci jest niewielka (w 100 g wody w temperaturze 12°C — 0,07 g, a w 100°C — 0,77 g). Nieco lepiej rozpuszcza się w alkoholu. Dobrymi rozpuszczalnikami piorunianu rtęci są monoetanoloamina (33% w 25°C), pirydyna, wodny roztwór amoniaku. Kwas azotowy rozpuszcza i rozkłada piorunian rtęci. Rozcieńczony kwas działa powoli (kilka dni), a przy podgrzewaniu rozkład następuje szybko. W zetknięciu ze stężonym kwasem siarkowym lub chlorosulfonowym wybucha. W kwasie solnym również zachodzi rozkład piorunianu rtęci, ale przy stężeniu 5% jest niewielki, a wyraźny przy 18÷20%



$$Hg(ONC)_2 + 4HCl + 4H_2O \longrightarrow HgCl_2 + 2NH_2OH{\cdot}HCl + 2HCOOH \quad (3.150)$$

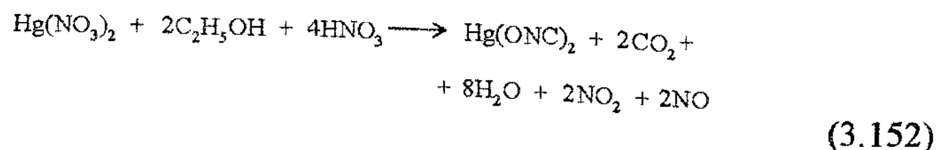
Wodne roztwory alkaliów rozkładają piorunian rtęci z wydzieleniem części rtęci i utworzeniem związków podwójnych. Niektóre sole metali alkalicznych w roztworach wodnych służą do kontrolowanego rozkładu, do celów analitycznych lub do niszczenia resztek piorunianu znajdujących się na urządzeniach produkcyjnych np



$$Hg(ONC)_2 + 2Na_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow HgS_4O_6 + 2NaOH + NaCN + NaNCO \quad (3.151)$$

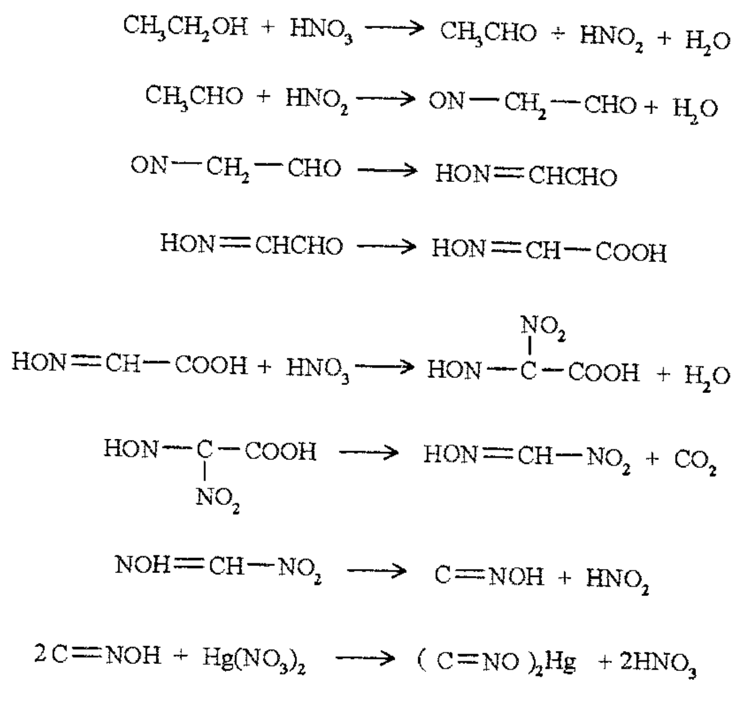
W obecności wilgoci piorunian rtęci reaguje z niektórymi metalami i stopami. Następuje wówczas zamiana kationu i powstają piorunian tych metali i stopów. Reakcje te zachodzą z miedzią, srebrem, mosiądzem. Z glinem reakcja przebiega energiczniej, wydziela się ciepło i powstają związki niewybuchowe, co wyklucza stosowanie glinu jako materiału obudowy spłonek zawierających mieszaniny z piorunianem rtęci. W podwyższonych temperaturach piorunian rtęci rozkłada się. Daje się to zauważyć wyraźnie w temperaturze powyżej 80°C. Temperatura pobudzenia piorunianu rtęci wynosi 165÷170°C. Ciepło wybuchu — 1788 kJ/kg, a ciepło tworzenia –272,7 kJ/mol. Objetość właściwa gazowych produktów ma wartość 234 dm^3. Zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym wynosi 130 cm^3. Prędkość detonacji 5,0 km/s przy gęstości 4,0 g/cm^3. Piorunian rtęci wykazuje największą spośród inicjujących MW wrażliwość na uderzenie. Górna granica wrażliwości w badaniach na kafarze Kasta — z użyciem ciężarka o masie 690 g — wynosi 8,5 cm, natomiast dolna granica — 5,5 cm. Jego zdolność inicjująca mierzona wielkością ładunku jest równa: dla trotylu 0,36 g, a dla tetrylu 0,29 g. Ujemną cechą piorunianu rtęci jest utrata zdolności pobudzających pod wpływem silnego sprasowania. Ładunki o gęstości powyżej 4,0 g/cm^3 zaprasowują się „na martwo", zapalają się z trudem i nie detonują. Maksymalne, dopuszczalne ciśnienie prasowania piorunianu rtęci w spłonkach detonujących wynosi 35 MPa.

Otrzymywanie i zastosowanie [23, 76]. Surowcami do produkcji piorunianu rtęci są: rtęć, kwas azotowy i alkohol etylowy. Ze względu na bezpieczeństwo i stosunkowo małe zapotrzebowanie ilościowe, proces prowadzi się w aparaturze szklanej, w małych porcjach i metodą periodyczną. Powszechnie stosowana jest metoda polegajaca na rozpuszczeniu rtęci w kwasie azotowym i na reakcji roztworu azotanu rtęci z alkoholem etylowym. Ogólną reakcję można zapisać w postaci



$$Hg(NO_3)_2 + 2C_2H_5OH + 4HNO_3 \longrightarrow Hg(ONC)_2 + 2CO_2 + 8H_2O + 2NO_2 + 2NO \qquad (3.152)$$

Proces powstawania piorunianu rtęci jest jednak stosunkowo złożony i według Wielanda zachodzą następujące reakcje pośrednie prowadzące do utworzenia piorunianu rtęci

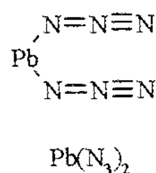


$$CH_3CH_2OH + HNO_3 \longrightarrow CH_3CHO + HNO_2 + H_2O$$
$$CH_3CHO + HNO_2 \longrightarrow ON-CH_2-CHO + H_2O$$
$$ON-CH_2-CHO \longrightarrow HON{=}CHCHO$$
$$HON{=}CHCHO \longrightarrow HON{=}CH-COOH$$
$$HON{=}CH-COOH + HNO_3 \longrightarrow HON-C(NO_2)-COOH + H_2O$$
$$HON-C(NO_2)-COOH \longrightarrow HON{=}CH-NO_2 + CO_2$$
$$NOH{=}CH-NO_2 \longrightarrow C{=}NOH + HNO_2$$
$$2C{=}NOH + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow (C{=}NO)_2Hg + 2HNO_3 \qquad (3.153)$$

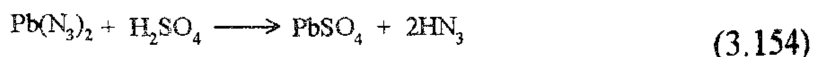
Po rozpuszczeniu rtęci w kwasie azotowym, otrzymany roztwór wlewa się do alkoholu etylowego, podgrzanego do temperatury 50°C. Reakcję prowadzi się w kolbie o pojemności kilkakrotnie wyższej od objętości substratów, ze względu na intensywne wrzenie zachodzące w kilka minut po zmieszaniu reagentów. W czasie reakcji z mieszaniny wydzielają się obficie białe pary, gazy, a z cieczy wytrąca się szary osad piorunianu rtęci. Aby uzyskać białą postać kryształów, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się na wstępie niewielką ilość wiórków miedzianych i kwasu solnego. Po zakończeniu samorzutnej reakcji, która w praktyce przemysłowej trwa około 2 godzin i ochłodzeniu zawartości kolby, powstały piorunian rtęci odsącza się na filtrze, przemywa kilkakrotnie wodą i przechowuje w stanie wilgotnym. Suszenie wykonuje się w strumieniu powietrza ogrzanego do temperatury 50÷70°C, bezpośrednio przed przerobem. Piorunian rtęci stosuje się przede wszystkim jako składnik

mieszanin zapalających używanych w spłonkach i zapalnikach działających od uderzenia lub nakłucia

3.4.2. Azydek ołowiu

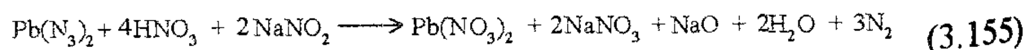


Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [70]. Sól kwasu azotowodorowego tworząca bezbarwne lub białe, drobne kryształy, najczęściej w układzie rombowym (α), o gęstości 4,8 g/cm^3 i gęstości usypowej 1,2 g/cm^3. Azydek ołowiu razem z piorunianem rtęci stanowią dwa podstawowe materiały inicjujące, na których opiera się produkcja współczesnych środków inicjowania wojskowych i górniczych wielu krajów, w tym również Polski. Azydek ołowiu nie jest higroskopijny, prawie nie rozpuszcza się w zimnej wodzie (przy 20°C w 1 dm^3 — 0,05 g), a w gorącej nieznacznie (przy 70°C w 1 dm^3 — 0,9 g). Łatwo rozpuszcza się w monoetanoloaminie, z której można go wytrącić wodą lub rozcieńczonym kwasem octowym. Lepiej niż w wodzie rozpuszcza się w wodnych roztworach octanu lub azotanu sodu. W kwasach mineralnych lub w podgrzanym kwasie octowym rozkłada się z wydzieleniem kwasu azotowodorowego



$$Pb(N_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2HN_3 \qquad (3.154)$$

Z kwasem azotowym w obecności azotanu sodu reakcja rozkładu przebiega bez wydzielenia HN_3 i zachodzi energicznie już w niskich temperaturach, co wykorzystuje się do niszczenia wszelkich resztek azydku i mycia instalacji produkujących azydek ołowiu



$$Pb(N_3)_2 + 4HNO_3 + 2NaNO_2 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + NaO + 2H_2O + 3N_2 \qquad (3.155)$$

Azydek ołowiu rozkłada się pod wpływem alkaliów. Światło i dwutlenek węgla, w obecności wilgoci powodują zmiany na powierzchni kryształów azydku ołowiu. Stają się one żółtawe lub poszarzałe, ale nie tracą właściwości wybuchowych. Zewnętrzna warstwa produktów rozkładu (PbO + $Pb(OH)_2$) chroni kryształ przed dalszym rozkładem. Azydek ołowiu wykazuje dużą odporność na temperaturę. Wybucha podgrzany do temperatury 315÷360°C (wg różnych autorów). Ciepło wybuchu wynosi 1540 kJ/kg, a ciepło tworzenia 483,6 kJ/mol. Prędkość detonacji 5,18 km/s przy gęstości 4,0 g/cm^3 [40]. Objętość właściwa produktów wybuchu 308 dm^3, a zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym wynosi 110 cm^3 [40]. Azydek ołowiu ma podobną wrażliwość na tarcie jak piorunian rtęci i jest nieco mniej wrażliwy od niego na uderzenie. Wy-

kazuje najmniejszą spośród wszystkich inicjujących MW wrażliwość na płomień. Uważa się, że powodem tego jest wysoka temperatura zapłonu i duża pojemność cieplna, zwłaszcza po zaprasowaniu. Porównanie wrażliwości różnych inicjujących MW badanych na wahadle płomieniowym przedstawiono w tablicy 3.20. Górna granica oznacza najmniejszą wysokość, przy której występuje 100% wybuchów, a dolna granica to najwyższa wysokość, przy której jeszcze nie ma wybuchów. W badaniach próbkę inicjującego MW umieszczano w spłonce i przykrywano kapturkiem z otworem o różnej średnicy. Im wyższa wysokość spadku wahadła tym wyższa wrażliwość, ponieważ większa szybkość, a czas kontaktu płomienia krótszy. Stosowano próbki prasowane i usypowe.

Tablica 3.20

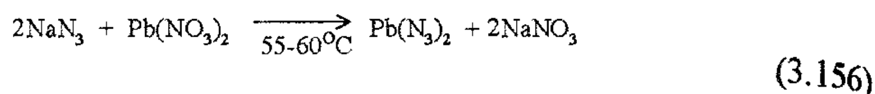
Górna i dolna granica wrażliwości na płomień różnych inicjujących MW [78]

Inicjujący MW	Ciśnienie prasowania [MPa]	Średnica otworu [mm]	% wybuchu	Czas kontaktu płomienia [10^{-3} s]	Wysokość spadku wahadła [cm]
Tetrazen	10	1	100	6,5	6
			0	2,2	24
	—	3	100	1,6	50
			0	1,4	70
Piorunian rtęci	10	1	100	6,5	3
			0	2,6	18
	—	3	100	1,7	40
			0	1,4	65
Azydek ołowiu	10	1	100	11	1
			0	5	5
	—	3	100	2,9	10
			0	2,5	20
Trinitrorezorcynian ołowiu	10	1	100	2,2	25
			0	1,6	46
	—	3	100	2	30
			0	1,5	55

Aby zwiększyć wrażliwość azydku ołowiu na płomień dodaje się do niego trinitrorezorcynianu ołowiu. Azydek ołowiu wykazuje bardzo dobrą zdolność inicjującą po zaprasowaniu. Nie ulega zaprasowaniu „na martwo" nawet pod ciśnieniem 400 MPa.

Otrzymywanie i zastosowanie [23, 78]. Powszechnie stosowaną metodą wytwarzania azydku ołowiu jest reakcja wymiany między azydkiem sodu i azotanem ołowiu przeprowadzana w rozcieńczonych wodnych roztworach

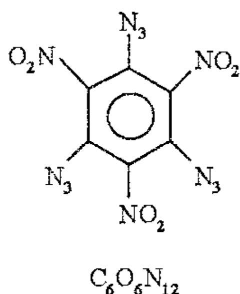
w podwyższonej temperaturze i z użyciem koloidalnego roztworu związku wielkocząsteczkowego (dekstryna, polialkohol winylowy), jako substancji blokującej narastanie długich kryształów i poprawiającej ich sypkość



$$2NaN_3 + Pb(NO_3)_2 \xrightarrow[55-60^{\circ}C]{} Pb(N_3)_2 + 2NaNO_3 \quad (3.156)$$

W praktyce przemysłowej stosuje się roztwór azydku sodu o stężeniu 3÷4% i roztwór azotanu ołowiu o stężeniu 7÷9%. Dla zneutralizowania roztworu azotanu ołowiu do pH = 7 dodaje się roztwór NaOH. Do roztworu azotanu ołowiu dodaje się dekstrynę (modyfikowaną skrobię) w takiej ilości, aby uzyskać jej stężenie w końcowej mieszaninie 0,2%. Roztwór podgrzewa się do temperatury ok. 60°C i w trakcie mieszania z prędkością ok. 60 obr/min dodaje się podgrzany roztwór azydku sodu. Po wlaniu całego roztworu, zawartość mieszalnika chłodzi się do temperatury ok. 30°C i po wyłączeniu mieszania i dekantacji górnej warstwy, pozostały osad spłukuje się wodą na filtr. Osad azydku ołowiu przemywa się na filtrze kilkakrotnie wodą i w stanie wilgotnym przesyła do dalszych operacji. Suszenie, przesiewanie i przesypywanie suchego azydku stanowią najbardziej niebezpieczne czynności, dlatego wykonuje się je z użyciem małych ilości substancji oraz zastosowaniem szczególnych środków ostrożności (uziemianie urządzeń, zdalne sterowanie, ściany odgradzające). Główne przeznaczenie produkowanego azydku ołowiu stanowią środki detonujące, czyli różne asortymenty spłonek pobudzających i ich kombinacje z zapłonnikami elektrycznymi. Stosowany jest w wojsku i górnictwie do inicjowania detonacji w innych, najczęściej kruszących MW.

3.4.3. 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazydobenzen, (trinitrotriazydobenzen, TNTAB)

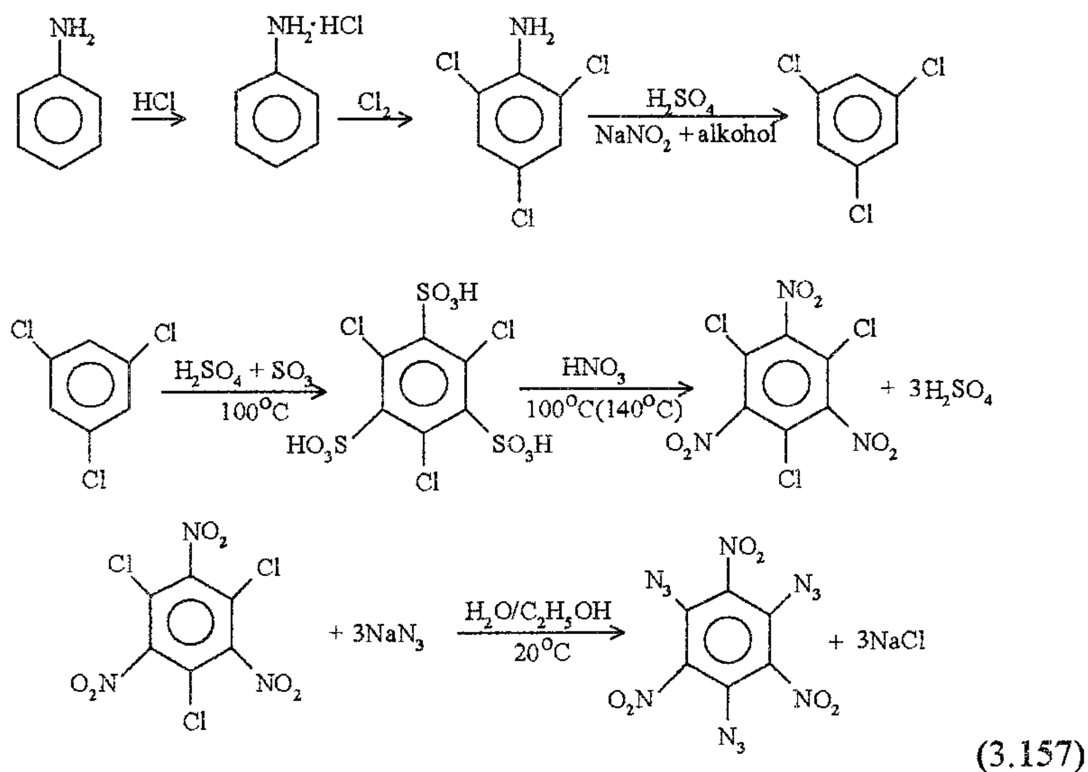


$C_6O_6N_{12}$

Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [78]. TNTAB tworzy zielono-żółte kryształy o temperaturze topnienia 128÷130°C (z rozkładem) i gęstości 1,805 g/cm^3. Nie rozpuszcza się w wodzie i nie jest higroskopijny. Łatwo rozpuszcza się w acetonie, a bardzo słabo w alkoholu. Produkt techniczny oczyszcza się przez krystalizację z chloroformu. Nie reaguje z metalami. TNTAB wykazuje zadowalającą trwałość chemiczną w temperaturze do 50°C. Podgrzewany przez 14 godzin w temperaturze 100°C traci ok. 25% masy. Podczas rozkładu wydziela się azot. Wytrzymuje próbę Abla (zmiana zabarwienia papierka jodoskrobiowego)

w temperaturze 80°C przez 70 min. Wrażliwość na tarcie i uderzenie trinitrotriazydobenzenu jest mniejsza niż piorunianu rtęci. Detonuje z prędkością 7,5 km/s przy gęstości 1,54 g/cm^3. Zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym wynosi 500 cm^3, a zdolność pobudzania do detonacji innych MW jest wyższa niż azydku ołowiu. Minimalny ładunek TNTAB do zainicjowania detonacji w TNT wynosi 0,02 g (ładunek TNT 1g zaprasowany pod ciśnieniem 50 MPa), a w stosunku do tetrylu jedynie 0,01 g.

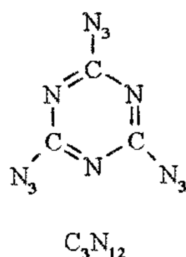
Otrzymywanie i zastosowanie. TNTAB otrzymał po raz pierwszy O.Tureck w 1931 r. Jest to nadal podstawowa metoda jego otrzymywania. Surowcem do produkcji TNTAB jest trichlorobenzen, który otrzymuje się przez chlorowanie aniliny i hydrolizę utworzonej z niej później soli dwuazoniowej



(3.157)

TNTAB dotychczas nie znalazł praktycznego zastosowania ze względu na niską trwałość chemiczną, szczególnie w czasie podgrzewania i znacznie bardziej złożony niż azydku ołowiu proces otrzymywania. Jednak mimo to, jego wysokie parametry detonacyjne i wyższa od azydku ołowiu zdolność inicjująca, stanowią, według niektórych autorów, istotną perspektywę wykorzystania w dalszej przyszłości.

3.4.4. Triazydek cyjanuru



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [23, 78]. Triazydek cyjanuru jest heterocyklicznym związkiem organicznym tworzącym białe kryształy o gęstości 1,71 g/cm^3, nierozpuszczalne w wodzie. Łatwo rozpuszcza się w acetonie i alkoholu etylowym na gorąco. Jest nieco higroskopijny. Pod wpływem wodnych roztworów alkaliów ulega rozkładowi. Istotną wadę związku stanowi duża lotność zauważalna już w temperaturze +30°C. Jednak podczas długotrwałego gotowania (kilkadziesiąt godzin) w temperaturze 100°C nie rozkłada się. Dopiero dłuższe ogrzewanie w temperaturze powyżej 150°C powoduje rozkład wybuchowy. Temperatura topnienia wynosi 94°C (z rozkładem), a temperatura pobudzenia 200°C. Ciepło wybuchu — 4770 kJ/kg. Ciepło tworzenia — 917 kJ/mol. Prędkość detonacji 5,6 km/s przy gęstości 1,15 g/cm^3, a 7,5 km/s przy 1,54 g/cm^3. Wrażliwość na uderzenie ok. 3-krotnie wyższa od piorunianu rtęci. Szczególnie wrażliwe i niebezpieczne są duże kryształy (ok. 1 mm), gdyż wybuchają niekiedy podczas przesypywania, a powstają łatwo przy powolnym odparowywaniu acetonowego lub alkoholowego roztworu triazydku cyjanuru. Zdolność inicjująca triazydku cyjanuru według Koestera (tablica 3.21) jest porównywalna z azydkiem ołowiu, a według Taylora i Rinkenbacha znacznie wyższa od piorunianu rtęci (tablica 3.22).

Tablica 3.21

Wielkość graniczna ładunku pierwotnego każdorazowo pobudzającego wtórny ładunek kruszącego MW [78]

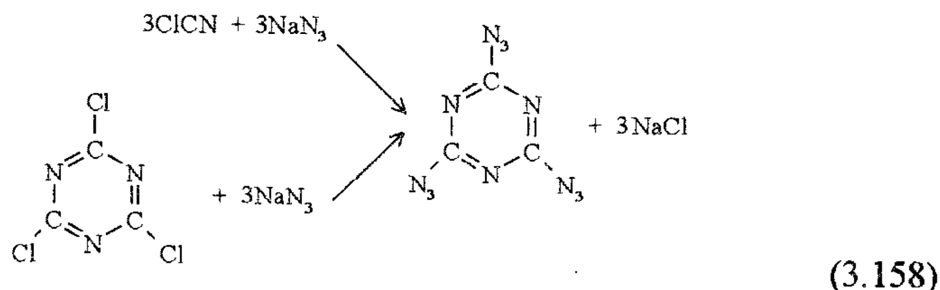
Kruszący MW	Graniczny ładunek [g]	
	Triazydek cyjanuru	Azydek ołowiu
Tetryl	0,02	0,02 – 0,03
Trotyl	0,07	0,1
Trinitroksylen techniczny	0,16	0,27

Tablica 3.22

Wielkość graniczna ładunku pierwotnego pobudzającego wtórny ładunek kruszącego MW [23]

Kruszący MW (p = 1,4 MPa)	Graniczny ładunek [g]	
	Triazydek cyjanuru	Piorunian rtęci
Trotyl	0,10	0,26
Trinitrofenol	0,05	0,21
Tetryl	0,04	0,24

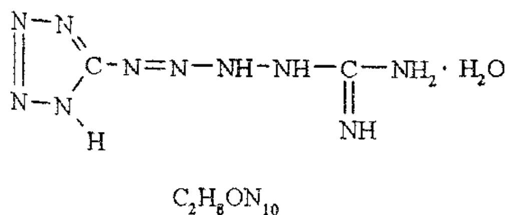
Otrzymywanie i zastosowanie [78]. Triazydek cyjanuru można otrzymać w wyniku działania na wodny roztwór azydku sodowego acetonowym roztworem chlorocyjanu lub takim samym roztworem trichlorku cyjanuru



(3.158)

W obu przypadkach reakcję prowadzi się w temperaturze ok. 0°C, a powstały produkt po odfiltrowaniu przemywa wodą i zimnym alkoholem. W celu dokładnego oczyszczenia triazydek cyjanuru rozpuszcza się w acetonie i wkrapla powoli roztwór do wody z lodem. Powstały osad odsącza się, przemywa alkoholem i suszy. Triazydek cyjanuru nie znalazł praktycznego zastosowania, mimo korzystnych właściwości takich jak: wysokie ciepło wybuchu i prędkość detonacji, trwałość w temperaturze do 100°C, znaczna gęstość i duża zdolność pobudzająca. Główne przeszkody utrudniające wykorzystanie to: znaczna lotność, zbyt duża wrażliwość na bodźce mechaniczne (przypadkowe wybuchy podczas przelewania roztworów) i toksyczność surowców (chlorocyjanu i trichlorku cyjanuru).

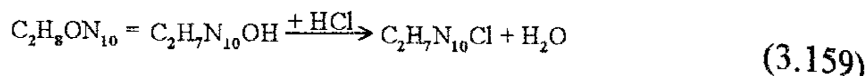
3.4.5. 1-Tetrazolilo- 4- guanylotetrazen, (tetrazen, tetrazen monohydrat, hydrat tetrazolilo guanylotetrazenu)



$C_2H_8ON_{10}$

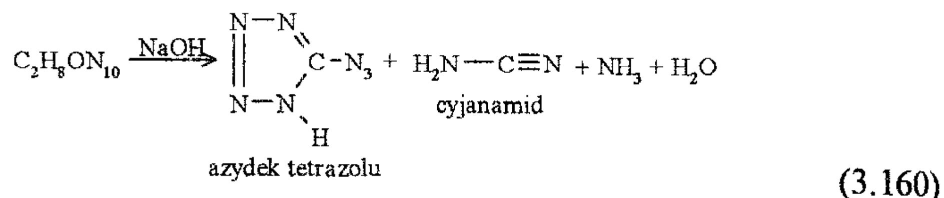
Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [78]. Tetrazen ma postać białego lub żółtego proszku, składającego się z drobnych przezroczystych kryształów o budowie klinowej, których gęstość wynosi 1,64 g/cm^3, a gęstość usypowa 0,45 g/cm^3. Praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie, nie jest higroskopijny i z wodą w temperaturze pokojowej nie reaguje. Podgrzewany w wodzie tetrazen rozkłada się. Nie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, eterze dietylowym, acetonie, benzenie, dichloroetanie i tetrachlorku węgla. Nie reaguje z metalami ani z podstawowymi kruszącymi MW w temperaturze pokojowej. Rozcieńczone kwasy na tetrazen nie działają, natomiast ze stężonymi kwasami tworzy sole, które na ogół są bardziej wrażliwymi mate-

riałami wybuchowymi niż sam tetrazen. Powstałe sole mają budowę odpowiadającą podstawieniu w tetrazenie grupy hydroksylowej anionem kwasu



$$C_2H_8ON_{10} = C_2H_7N_{10}OH \xrightarrow{+HCl} C_2H_7N_{10}Cl + H_2O \qquad (3.159)$$

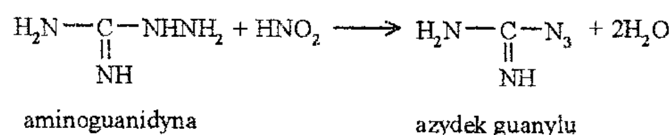
Sole tetrazenu wykazują skłonności do hydrolizy pod działaniem wilgoci. Pod wpływem alkaliów tetrazen rozkłada się z wydzieleniem amoniaku, cyjanamidu i azydku tetrazolu

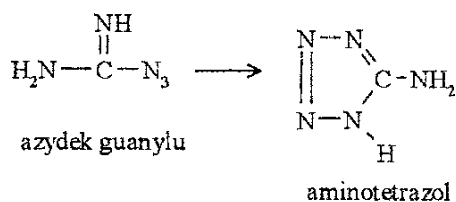


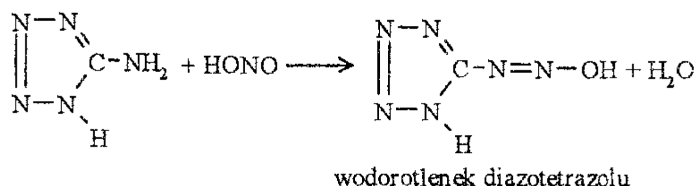
(3.160)

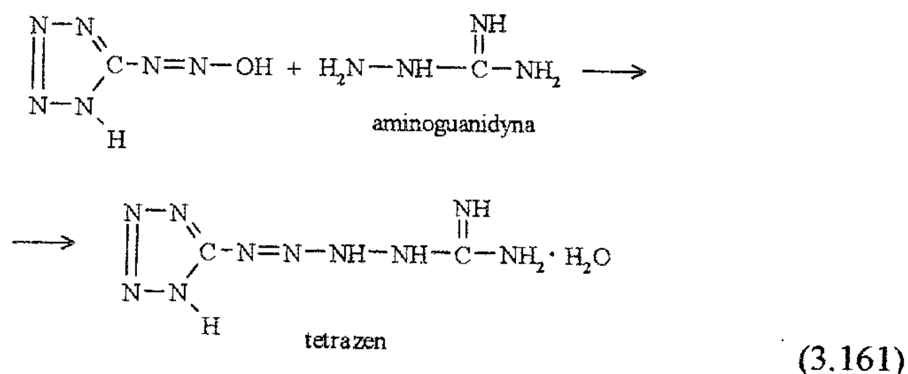
Temperatura pobudzenia tetrazenu wynosi 160°C (po 5 s) lub 140°C przy szybkości grzania 20°C/min. Ciepło wybuchu wynosi 2340 kJ/kg, a ciepło tworzenia –293 kJ/mol. Jest trwały w temperaturze do 75°C. Wyraźny rozkład zachodzi powyżej 100°C. Wrażliwość na uderzenie tetrazenu jest nieco wyższa niż piorunianu rtęci. Pod uderzeniem ciężarka o masie 227 g piorunian rtęci wybucha przy wysokości 23 cm, a tetrazen 20 cm. Obecność wilgoci w tetrazenie obniża jego wrażliwość na bodźce mechaniczne.

Otrzymywanie i zastosowanie. Tetrazen otrzymuje się w reakcji aminoguanidyny z azotynem sodu. Przebieg tej syntezy wg Patinkina jest kilkuetapowy i można go przedstawić następującymi reakcjami





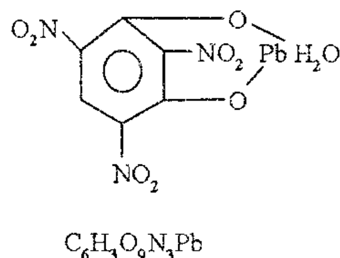




(3.161)

W praktyce zamiast nietrwałej aminoguanidyny używa się jej soli: siarczanu, azotanu lub węglanu, którą rozpuszcza się w wodzie. Na przykład: roztwór 12,5% siarczanu aminoguanidyny zakwaszony kwasem octowym i podgrzany do temperatury ok. 50°C wlewa się cienkim strumieniem do reaktora zawierającego 8% wodny roztwór azotynu sodu intensywnie mieszany i podgrzany do temperatury 55°C. Podczas łączenia roztworów temperatura wzrasta do 62°C. Dalszy wzrost ogranicza się dodaniem zimnej wody. Po wlaniu całej ilości siarczanu aminoguanidyny roztwór pozostawia się bez mieszania na okres 1÷2 godzin, aż temperatura opadnie do 45°C, co świadczy o zakończeniu reakcji. Następnie zawartość reaktora wylewa się na filtr, przemywa kilkakrotnie zimną wodą, a na koniec alkoholem etylowym i suszy w temperaturze 40÷45°C. Tetrazen wytwarza się głównie metodami periodycznymi ze względu na stosunkowo niewielkie zapotrzebowanie. Stosowany jest przede wszystkim w nabojowych spłonkch zapalających. Tetrazen stanowi w nich składnik tzw. mieszanin niekorodujących, zastępujący piorunian rtęci. Mieszaniny niekorodujące stosowane w spłonkach zapalających oprócz tetrazenu (0,5÷15%), zawierają trinitrorezorcynian ołowiu, azotan baru, siarczek antymonu i krzemionkę (SiO_2). W niewielkich ilościach (2÷3%) dodany do azydku ołowiu w spłonkach detonujących powoduje wzrost jego wrażliwości na nakłucie. Nieznaczne dodatki tetrazenu w mieszaninach zawierających trinitrorezorcynian ołowiu nadają tym mieszaninom zwiększoną wrażliwość na uderzenie.

3.4.6. Uwolniona ołowiowa sól 1,3-dihydroksy-2,4,6-trinitrobenzenu, (trinitrorezorcynian ołowiu, styfninian ołowiu, TNR-Pb)



Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [23, 78]. Trinitrorezorcynian ołowiu krystalizuje jako monohydrat w układzie jednoskośnym tworząc przezroczyste, czerwonobrunatne kryształy o gęstości 3,1 g/cm^3. Gęstość usypowa TNR-Pb wynosi 1,0÷1,1 g/cm^3. Wodę krystalizacyjną można usunąć ze związku podgrzewając go w suszarce próżniowej do temperatury 120°C. Odwodnienie nie zmienia budowy krystalicznej i jest odwracalne. Po upływie kilkunastu godzin, w temperaturze pokojowej następuje ponowne uwodnienie. Rozpuszczalność w wodzie trinitrorezorcynianu ołowiu jest znikoma (0,09% w temp.pokojowej). Również w innych rozpuszczalnikach jest trudno rozpuszczalny. W charakterze rozpuszczalnika niektórzy autorzy [78] proponują stosowanie dioctanu glikolu etylenowego lub formamid. Kwasy mineralne powodują rozkład TNR-Pb, natomiast nie stwierdzono jego oddziaływania na metale. Wykazuje dużą odporność na ogrzewanie. Temperatura pobudzenia trinitrorezorcynianu ołowiu wynosi 270°C. Wrażliwość na uderzenie i na tarcie jest mniejsza od azydku ołowiu i piorunianu rtęci. TNR-Pb jest szczególnie wrażliwy na płomień i działanie iskry elektrycznej. W tablicy 3.23 zestawiono wyniki pomiarów zapalności próbki inicjującego MW od zapłonnika elektrycznego w funkcji maksymalnej odległości gwarantującej rezultat pozytywny.

Tablica 3.23

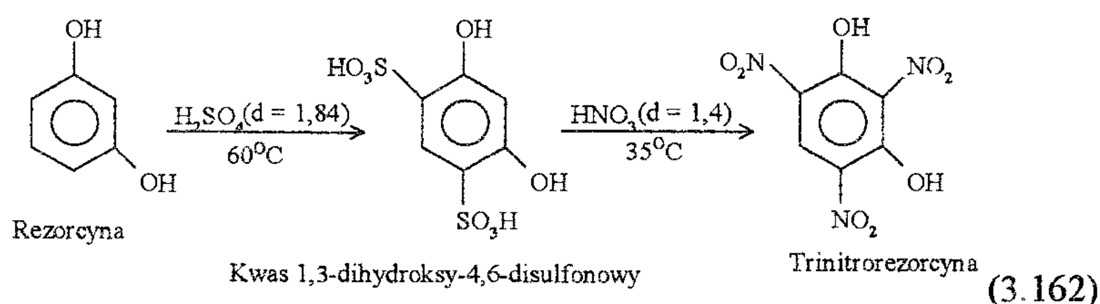
Zapalność różnych inicjujących MW od zapłonnika elektrycznego [78]

Nazwa materiału wybuchowego	Maksymalna odległość [cm]
Trinitrorezorcynian ołowiu (zaprasowany w spłonkę (p=20 MPa))	23
Piorunian rtęci	20
Azydek ołowiu ch.cz.	20
Azydek ołowiu tech.	5
Azydek srebra	20
Tetrazen	0 (nie zapala się)

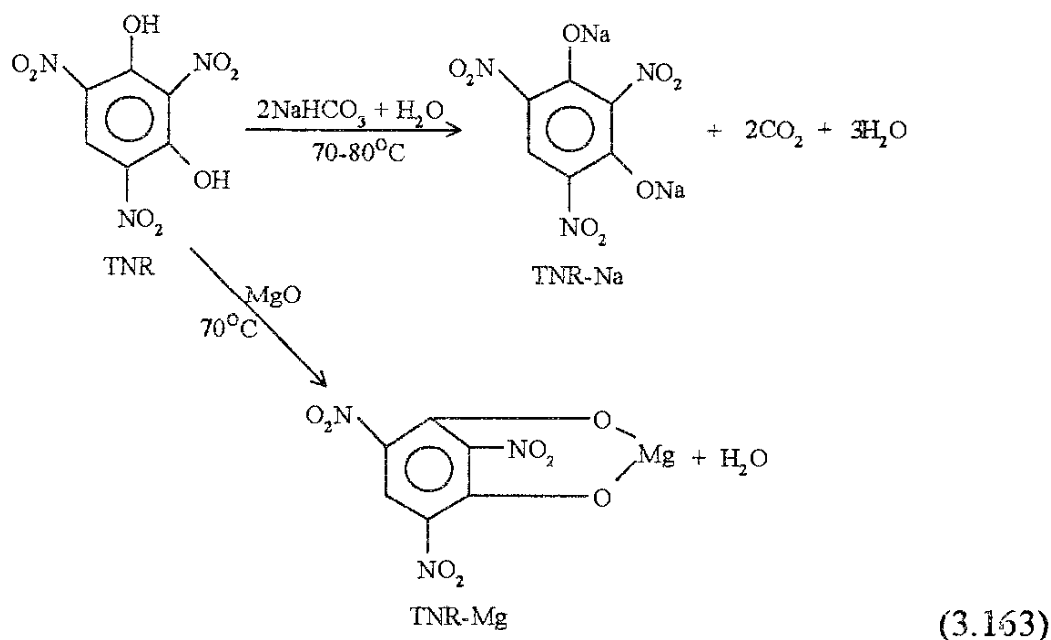
Minimalne natężenie prądu powodujące pobudzenie TNR-Pb wynosi 0,4 A dla próbki luźno usypanej i 0,45÷0,47 A dla materiału zaprasowanego.

Zdolność inicjowania detonacji innych MW przez TNR-Pb jest niewielka i dlatego nie stosuje się go jako samodzielnego ładunku pobudzającego, mimo stosunkowo wysokiej prędkości detonacji 5,2 km/s przy gęstości 2,9 g/cm^3. Ciepło wybuchu trinitrorezorcynianu ołowiu wynosi 1560 kJ/kg, a objętość właściwa gazowych produktów 368 dm^3. Zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym jest równa 130 cm^3. Ciepło tworzenia 200 kJ/mol.

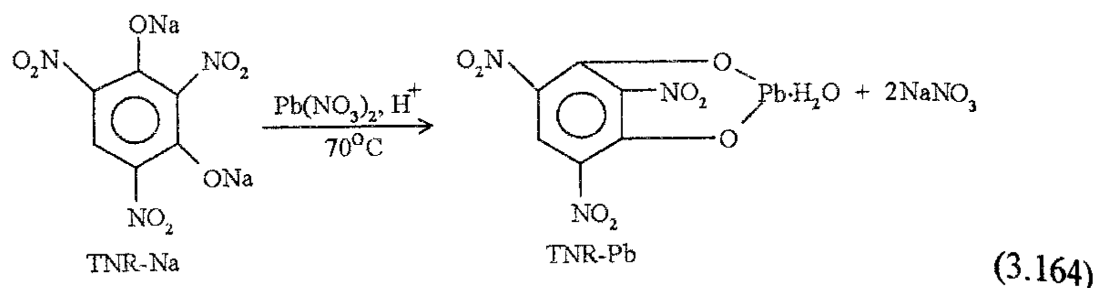
Otrzymywanie i zastosowanie. TNR-Pb wytwarza się w reakcji wymiany trinitrorezorcynianu sodu lub magnezu z azotanem ołowiu. Proces ten przebiega w środowisku kwaśnym. Sole sodu lub magnezu stosowane są przede wszystkim dlatego, iż trinitrorezorcyna słabo rozpuszcza się w wodzie, a jej sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych dużo łatwiej. (Rozpuszczalność w 20°C TNR-Na 3,5%; TNR-Mg 37,0%). Ponadto w bezpośredniej reakcji TNR z azotanem ołowiu oprócz TNR-Pb powstaje kwas azotowy, który rozkłada utworzoną sól ołowiową. Trinitrorezorcynę stanowiącą surowiec wyjściowy do otrzymywania TNR-Na lub TNR-Mg wytwarza się przez sulfonowanie rezorcyny i nitrowanie powstałego związku kwasem azotowym. Schemat przebiegu tych reakcji ilustrują poniższe wzory



(3.162)



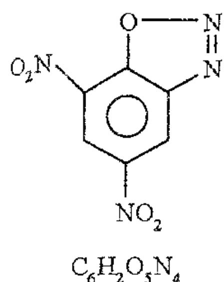
(3.163)



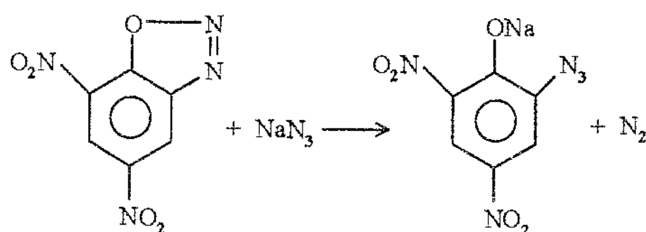
(3.164)

TNR-Pb otrzymuje się w analogiczny sposób jak azydek ołowiu. Sole sodu lub magnezu wytwarza się w postaci wodnych roztworów o stężeniu 4÷6%, a stosowany roztwór azotanu ołowiu może mieć stężenie 7÷25%, w zależności od przyjętej metody. Według jednej z nich [78] do 4% roztworu TNR-Na podgrzanego do temperatury 65÷70°C i zakwaszonego kwasem octowym wlewa się 15% roztwór $Pb(NO_3)_2$, również podgrzany do tej temperatury. W momencie zetknięcia się roztworów zaczyna wytrącać się brunatno-czerwony osad TNR-Pb. Całość miesza się umiarkowanie, utrzymując temperaturę 70°C, przez kilkanaście minut, po czym zawartość reaktora spuszcza się na filtr próżniowy i po odsączeniu roztworu azotanu sodu, przemywa kryształy wodą i alkoholem etylowym. Kryształy TNR-Pb suszy się na powietrzu lub w suszarkach próżniowych. Wszelkie resztki, odpady i pozostałości produktu TNR-Pb w instalacjach niszczy się przez działanie kilkunastoprocentowym roztworem węglanu sodu w nadmiarze. Następuje wówczas odwrócenie reakcji i wytrąca się osad węglanu ołowiu, powstaje TNR-Na. W celu całkowitego zlikwidowania niebezpieczeństwa związanego z obecnością grup nitrowych, stosuje się ich redukcję do grup aminowych, przez zakwaszenie roztworu TNR-Na kwasem siarkowym i dodanie opiłków Fe. Trinitrorezorcynian ołowiu ma przede wszystkim zastosowanie w spłonkach detonujących w mieszaninie z azydkiem ołowiu (powoduje zwiększenie jego wrażliwości na płomień). Ponadto stanowi także składnik mieszanin zapalających tzw. niekorodujacych, w spłonkach nabojowych, obok azotanu baru, tetrazenu i siarczku antymonu.

3.4.7. Dinitrodiazofenol (diazodinitrofenol, dinol, diazol, DDNP)



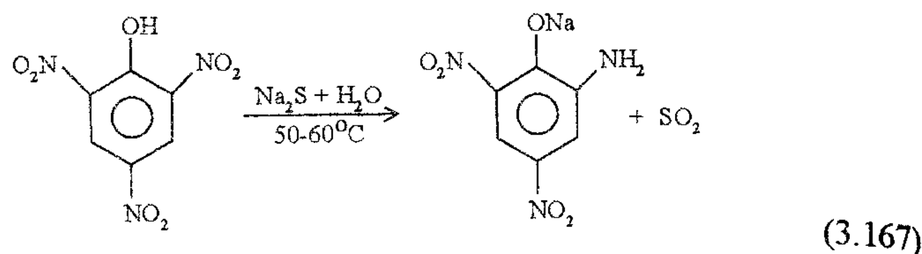
Właściwości fizykochemiczne i wybuchowe [78]. Dinitrodiazofenol stanowi jedyny przykład związku diazowego, który znalazł praktyczne zastosowanie. Tworzy drobny amorficzny proszek lub iglaste kryształy żółtawe do czerwono-żółtych o gęstości 1,63 g/cm^3. Gęstość usypowa postaci krystalicznej wynosi 0,5÷0,9 g/cm^3, a amorficznej 0,27 g/cm^3. Nie reaguje z kwasami na zimno. Ogrzewany w stężonym kwasie siarkowym rozkłada się. Wodne roztwory alkaliów powodują rozkład już na zimno, co wykorzystuje się do niszczenia resztek i mycia aparatury po DDNP. Słabo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu etylowym i metylowym, chloroformie, benzenie i toluenie. Znacznie lepiej w acetonie, nitrobenzenie, nitroglicerynie, kwasie octowym i pirydynie. Po wpływem działania wodno-acetonowego roztworu NaN_3 następuje wymiana grupy diazowej na azydkową z wydzieleniem azotu. Jest to charakterystyczna reakcja proponowana do ilościowej analizy DDNP



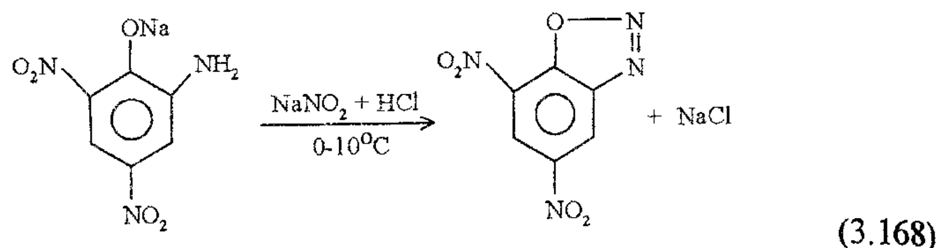
(3.165)

Diazodinitrofenol ma wrażliwość na uderzenie zbliżoną do piorunianu rtęci, analogiczną jak azydek ołowiu. Wilgotny traci właściwości wybuchowe. Temperatura pobudzenia wynosi 180÷200°C. Zdolność do wykonania pracy mierzona w bloku ołowianym — 326 cm^3. Prędkość detonacji 6,6 km/s przy gęstości 1,5 g/cm^3. Objętość właściwa gazowych produktów — 876 dm^3 [76]. Ciepło wybuchu — 4000 kJ/kg, a ciepło tworzenia -307 kJ/mol [40].

Otrzymywanie i zastosowanie. Dinitrodiazofenol otrzymuje się przez diazowanie kwasu pikraminowego lub jego soli sodowej, którą wytwarza się w czasie redukcji jednej z grup nitrowych kwasu pikrynowego



(3.167)



(3.168)

Dinitrodiazofenol znajduje zastosowanie zarówno w zapalających jak i detonujących środkach inicjowania. Pod względem energetyczności, wrażliwości i trwałości zajmuje pośrednie miejsce między piorunianem rtęci i azydkiem ołowiu. Pewną trudność techniczną przy wytwarzaniu spłonek stanowi jego niska gęstość usypowa, mała sypkość i słaba zdolność prasowania. Można jednak temu zaradzić stosując specjalne warunki wytrącania osadu podczas diazowania. Ważnym problemem w produkcji i w przerobie DDNP jest jego duża skłonność do elektryzowania się, co wymaga stosowania szczególnych środków ostrożności w postaci uziemiania wszystkich urządzeń, odpowiedniej wilgotności w pomieszczeniach i używania przewodzących materiałów.

Literatura

[1] Дж. Г. Багнер, *Теоретическое рассматрение связей C—NO и C—NO₂*, Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва 1972.

[2] G. Kupryszewski, *Wstęp do chemii organicznej*, PWN, Warszawa 1979.

[3] С. С. Новиков, и др., *О строении и таутомерии нитросоединений*, Nitro Compounds, Tetrahedron, vol. 20, suppl. 1, Pergamon Press, New York 1964.

[4] А. Т. Нильсен, *Нитроновые кислоты и эфиры*, Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва 1972.

[5] Э. Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*, Химия, Ленинград 1981.
[6] B. Bobrański, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1992.
[7] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986.
[8] T. Urbański, *Directing effects of the nitro group in electrophilic and radical aromatic substitutions*, The chemistry of the nitro and nitroso groups, (Feuer H., ed.), Part 2, Interscience Publishers, New York 1970.
[9] Дэ Бур Т. Дж., И. П. Диркс, *Активирующие вляние нитрогруппы в реакциях нуклеофильного ароматического замещения,* Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва 1972.
[10] T. Urbański, *Chemistry and technology of explosives*, vol. IV, Pergamon Press, New York, 1984, także: A. T. Nielsen, *Nitrocarbons*, VCH Publishers, Inc., New York 1995.
[11] R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, T. C. Morrill, *The systematic identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1980.
[12] L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN, Warszawa 1974.
[13] В. А. Шляпочников, *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*, Наука, Москва, 1989.
[14] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, *Spektrochemia molekularna*, PWN, Warszawa, 1984.
[15] К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Химия тетранитрометана*, Успехи химии, **45**, s. 2050, 1976.
[16] К. В. Алтухов, Журн. Орг. Химии, **5**, но. 12, s. 2246, 1969.
[17] В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., но. 1, s. 165, 1984.
[18] Маянц А. Г., Журн. Орг. Химии, **23**, но. 10, s. 2236, 1987.
[19] Ю. А. Лебедев, и др., *Термохимия нитросоединений*, Наука, Москва 1970.
[20] S. M. Kaye, *Encyclopedia of explosives and related items*, s. M 69-72; M 38-85, Dover, New Jersey 1978.
[21] К. К. Шведов, А. И. Илин, *Химическая физика процессов горения и взрыва, Детонация,* Материалы 2 всесоюзного совещания по детонации, вып. 2, Черноголовка, СССР, 20-22.10.1981.
[22] W. Cetner, A. Nowak, *Badanie parametrów wybuchowych mieszanin nitrometanu z tetranitrometanem*, Pr. dypl., WAT, Warszawa 1994.
[23] T. Urbański, *Chemistry and technology of explosives*, vol. I, II, III, Pergamon Press, New York 1964.

[24] W. Cetner, *Preparatyka materiałów wybuchowych i produktów pośrednich,* WAT, Warszawa 1986.
[25] A. Wetterholm, *Production and technological properties of N,N'-bis(β,β,β-Trinitroethyl)urea,* Nitro Compounds, Tetrahedron, vol. 20, suppl. 1, Pergamon Press, New York 1964.
[26] M. D. Lind, Acta Cryst., **B26**, p. 590, 1970.
[27] M. Kwaśny, M. Syczewski, *Otrzymywanie i niektóre fizykochemiczne własności związków z grupą trinitrometylową,* Biul. WAT, **29**, nr 11, 1980. oraz: A. L. Kaplan, *The synthesis and reactions of trinitromethyl compounds,* The chemistry of the nitro and nitroso groups, (Feuer H., ed.), Part 2, Interscience Publishers, New York 1970.
[28] Ю. Шварц, М. Капюшкин, Изв. АН СССР сер. хим., но. 5, s. 1069, 1979.
[29] L. B. Chapman, *NTO develpoment at Los Alamos,* Proc. of IX-th Symposium (International) on Detonation, s. 1001-1013, Portland, Oregon, USA, 28.08-1.09.1989.
[30] K. Y. Lee, M. D. Coburn, U.S. Patent 4733610, 1988.
[31] K. Y. Lee, M. M. Stinecipher, *Synthesis and initial characterization of amine salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one,* Prop. Expl. Pyrot., **14**, s. 241-244, 1989.
[32] F. G. Fouche, G. C. von Schalkwyk, *TNT - based insensitive munitions,* Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[33] P. Lamy, et al., *Air senior national representative long term technology project on insensitive high explosives* (IHEs), ibid.
[34] P. Deneuville, et al., *Comparison of TATB and DiNGU explosive properties,* Proc. of VII-th Symposium (International) on Detonation, s. 540-547, Annopolis, Maryland, USA, 16-19.06.1981.
[35] R. K. Jackson, et al., *Initiation and detonation characteristics of TATB,* Proc. of VI-th Symposium (International) on Detonation, s. 755-765, White Oak, USA, 24-27.08.1976.
[36] C. A. Honodel, et al., *Shock initiation of TATB formulations,* Proc. of VII-th Symposium (International) on Detonation, s. 425-434, Annopolis, Maryland, USA, 16-19.06.1981.
[37] D. L. Ornellas, *Calorimetric determinations of the heat and products of detonation for explosives,* Rep. UCRL-52821, Lawrence Livermore Laboratory, University of California, USA, 5.04.1982.
[38] C. D. Hutchinson, et al., *Initiation and detonation properties of the insensitive high explosive TATB/KelF 800 95/5,* Proc. of IX-th Sympo-

sium (International) on Detonation, s. 123-132, Portland, Oregon, USA, 28.08-1.09.1989.
[39] A. R. Mitchell, et al., *A new synthesis of TATB using inexpensive starting materials and mild reactin conditions*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[40] R. Meyer, *Exposivstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
[41] M. Syczewski, R. Kuboszek, W. Pawłowski, *Termoodporne materiały wybuchowe*, Mat. Konf., Materiały Wybuchowe i Technika Strzelnicza, Gliwice-Kraków, 24-25.06.1993.
[42] J. Lee, A. Block-Bolten, *Correlation of physical and chemical properties of CHNO explosives*, Prop. Expl. Pyrot. **18**, s. 161-167, 1993.
[43] M. D. Coburn, U.S. Patent 3678061, 1972.
[44] R. Kuboszek, i inni, Pat. PRL 105909, 1980.
[45] F. M. Hudson, European Patent Application 10471, 1984.
[46] W. Naixing, et al., *Review on benzofuroxan system compounds*, Prop. Expl. Pyrot. **19**, s. 144-148, 1994.
[47] M.Finger, et al., *The effect of elemental composition on the detonation behavior of explosives*, Proc. of VI-th Symposium (International) on Detonation, s. 710-722, White Oak, USA, 24-27.08.1976.
[48] G. J. Kerley, *Theoretical equations of state for the detonation products of explosives*, Proc. of VIII-th Symposium (International) on Detonation, s. 547, Albuquerque, USA, 15-19.06.1985.
[49] A. Sikorska, *Rozwój wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych*, Mat. Konf., Problemy Techniki Uzbrojenia i Radiolokacji, IV Konferencja Naukowo-Techniczna, WITU, zeszyt nr 54, 1995.
[50] F. A. Veuter, F. C. Fouche, *The effects of additions (HNS) in explosives filling on the structural integrity of TNT based columns and finally the terminal performance of the shells*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[51] Дж. Ф. Райт, *Способы введения нитроаминогруппы, ее свойства и реакции*, Химия нитро и нитрозогрупп (ред. Г. Фойер), том 1, Мир, Москва, 1972.
[52] F. Volk, H. Bathelt, *The ICT-thermochemical data base*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[53] W. Cetner, *Metody otrzymywania TeNGU oraz badanie jego właściwości fizykochemicznych i wybuchowych*, (praca nie publikowana) WAT, Warszawa 1982-1985.

[54] M. M. Stinecipher, L. A. Stretz, *Sensitivity and performance characterization of DiNGU*, Proc. of VIII-th Symposium (International) on Detonation, s. 351-356, Albuquerque, USA, 15-19.06.1985.
[55] J. M. Emeury, M. Girardon, European Patent Application, 6782, 1980.
[56] H. Hatano, et al., *New synthetic method and properties of ammonium dinitramide (ADN)*, Proc. of VI-th International Pyrotechnic Seminar, EUROPYRO '95, Tours, France, 5-9.06.1995.
[57] B. Finck, H. Graindarge, *New molecules for high energetic materials*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[58] V. A. Tartakovsky, O. A. Lukyanov, *Synthesis of salts of dinitroamide*, Proc. of 25-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 28.06.-1.07.1994.
[59] M. Syczewski, A. Radomski, T. Stawiński, *Właściwości nowych substancji energetycznych (ADN, GAP i in.) oraz perspektywy ich wykorzystania w produkcji materiałów miotających*, Mat. Konf., Problemy Techniki Uzbrojenia i Radiolokacji, V Konferencja Naukowo-Techniczna, WITU, zeszyt nr 58, 1996.
[60] T. S. Pivina, et al., *Computer modelling of HNIW (CL 20) polymorphic transformations*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[61] M. F.Foltz, et al., *The thermal stability of the polymorphs of heksanitroheksaazaisowurtzitane*, , Prop. Expl. Pyrot., **19**, s. 19-25, (Part I), pp. 133-144, (Part II), 1994.
[62] M. F. Foltz, *Thermal stability of ε HNIW in an estane formulation*, Prop. Expl. Pyrot., **19**, s. 63-69, 1994.
[63] R. B. Wardle, et al., *Synthesis of the caged nitroamine HNIW (CL 20)*, Proc. of 27-th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 25-28.06.1996.
[64] A. T. Nielsen, et al., J. Org. Chem., **55**, s. 1459, 1990.
[65] M. R. Crompton, et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, s. 923, 1993.
[66] A. J. Bellamy, Tetrahedron Letters, **51**, (16), s. 4711-22, 1995.
[67] L. T. Eremenko, *O-nitration of alcohols*, Nitro Compounds, Tetrahedron, vol. 20, suppl. 1, Pergamon Press, New York 1964.
[68] Terminologia związków azotowych, t. 2, PWN, Warszawa 1956.
[69] V. Knshna Mohn, J. E. Field, G. M. Swallowe, *Highspeed photographic studies of impact on thin layers of emulsion explosives*, Prop Expl. Pyrot., **9**, 3, 1984.
[70] M. Berthelot, *Sur la force des matieres explosives*. Paris 1883.

[71] Э. Ю. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*, Химия, Москва 1973.

[72] П. Х. Курбангалина, *Зависимость критического диаметра жидких бзрывчатых веществ от содержания прошков*, Ж. Прикл. Мех. Техн. Физ., 4, 1969.

[73] Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов, *Промышленные взрывчатые вещества*, Недра, Москва 1988.

[74] A. Maranda, *Badania parametrów detonacyjnych amonowosaletrzanych materiałów wybuchowych zawierających pył aluminiowy*, Praca hab. Wyd. WAT, Warszawa 1989.

[75] C. Vander Steen, H. H. Kodde, *Detonation velocities of the non-ideal explosive ammonium nitrate*, Prop. Expl. Pyrot., **15**, 2, 1990.

[76] J. Urbański, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych,* Skrypt WSI Radom 1992.

[77] M. Syczewski, *Oktogen, termostabilny materiał wybuchowy,* Wyd. MON, Warszawa 1987.

[78] Л. И. Багал, *Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ*, Машиностроение, Москва 1975.

[79] A. Danysz, Z. Kleinroka — red., *Farmakologia,* PZWL, Warszawa 1987.

ROZDZIAŁ 4

MIESZANINY WYBUCHOWE

Mieszaniny wybuchowe są to jedno- lub wielofazowe układy fizyczne, zawierające minimum dwa składniki. Mogą one występować w postaci ciekłej, gazowej, stałej lub heterogenicznej. Najbardziej rozpowszechnione w technice wojskowej i cywilnej są skondensowane mieszaniny wybuchowe. Od czasu opatentowania przez W. F. Pietruszewskiego mieszaniny nitrogliceryny z węglanem magnezu minęło już 130 lat, w okresie których opracowano bardzo dużo kompozycji, charakteryzujących się zróżnicowanymi własnościami detonacyjnymi, fizykochemicznymi i użytkowymi. Wymienione powyżej bloki parametrów oraz składy mieszanin wybuchowych są podstawowymi kryteriami ich klasyfikacji. Generalnie mieszaniny wybuchowe można podzielić na wojskowe i górnicze, chociaż w niektórych przypadkach podział ten nie jest ścisły. Wynika to z faktu, że część mieszanin wybuchowych jest stosowana zarówno w technice wojskowej jak i cywilnej.

4.1. Mieszaniny wybuchowe do celów wojskowych

Mieszaniny wybuchowe stosowane w technice wojskowej muszą spełniać szereg wymagań, które w znacznym stopniu zawężają zakres używanych do ich produkcji składników. Do najbardziej istotnych wymagań należą:

- wysokie parametry detonacyjne i termochemiczne;
- duża trwałość fizyczna i chemiczna;
- zdolność do detonacji od inicjatorów o niewielkiej masie;
- postać fizyczna, umożliwiająca elaborację amunicji w bezpiecznym zakresie temperatur.

Ten ostatni warunek determinuje pośrednio klasyfikację mieszanin wybuchowych do celów wojskowych. Elaborację amunicji można realizować

poprzez zalewanie, prasowanie i napełnianie plastyczną masą. W zależności od konsystencji danej mieszaniny wybuchowej, w zakresie temperatur kilkadziesiąt stopni niższych od jej temperatury rozkładu, stosuje się jedną z wymienionych metod, ewentualnie ich kombinacje. Dlatego też T. Urbański [1, 2] kruszące mieszany wybuchowe sklasyfikował według konsystencji na: topliwe, półtopliwe, nietopliwe, plastyczne i ciekłe. Klasyfikacja ta została również przyjęta w innych monografiach np. [3]. Jednak w żadnej z wymienionych prac nie jest podana dokładna definicja zaproponowanych typów mieszanin, a analiza sposobu klasyfikacji mieszanin, szczególnie do topliwych i półtopliwych budzi bardzo duże zastrzeżenia. W związku z powyższym, bardziej adekwatny wydaje się podział na mieszaniny topliwe, sypkie i plastyczne.

1. Mieszaniny topliwe — kompozycje wybuchowe zawierające w podwyższonej temperaturze taką ilość fazy ciekłej, która zapewnia konsystencję ciekłą lub półciekłą układu.
2. Mieszaniny sypkie — układy wybuchowe składające się z ziaren lub ich aglomeratów.
3. Mieszaniny plastyczne — kompozycje wybuchowe, których jednym ze składników jest lepiszcze zawierające substancję makrocząsteczkową.

T. Urbański proponuje również podział kruszących mieszanin wybuchowych według najbardziej charakterystycznego składnika: nitrozwiązku, azotanu amonu, chloranu potasu i sodu oraz nadchloranu potasu i amonu. Jednak najważniejszymi składnikami wojskowych mieszanin wybuchowych są zawsze nitrozwiązki, a w przypadku ich deficytu w okresie działań wojennych azotan amonu i tylko takie zostaną przedstawione poniżej.

4.1.1. Mieszaniny topliwe

Podstawowymi składnikami mieszanin wybuchowych stosowanych w technice wojskowej są wysokoenergetyczne związki nitrowe np.: oktogen, heksogen, pentryt, trotyl, tetryl, kwas pikrynowy itp. W warunkach normalnych występują w postaci krystalicznej, a tylko trotyl ma odpowiednio niską temperaturę topnienia, zapewniającą możliwość wykonywania operacji technologicznych z jego ciekłą formą. Dlatego też jednym z celów stosowania mieszanin zamiast indywidualnych związków chemicznych jest obniżenie temperatury krzepnięcia wybuchowego układu.

W okresie I wojny światowej powszechnie stosowanym materiałem wybuchowym był kwas pikrynowy. Używano go w mieszaninach z innymi nitrozwiązkami aromatycznymi. Składy niektórych mieszanin wybuchowych opracowanych we Francji przedstawiono w tablicy 4.1.

Tablica 4.1

Skład mieszanin topliwych opracowanych we Francji [1, 2]

Nazwa mieszaniny	Skład [% mas.]					
	Kwas pikrynowy	Dinitro-fenol	Trinitro-toluen	Trinitro-krezol	Nitro-naftalen	Dinitro-naftalen
MDN	80	–	–	–	–	20
MNN	70	–	–	–	30	–
MTTC	55	–	35	10	–	–
MDPC	55	35	–	10	–	–
Cresylite nr 2 (60/40)	40	–	–	60	–	–

W Rosji do elaboracji bomb lotniczych i produkcji ładunków minerskich stosowano mieszaniny kwas pikrynowy - dinitronaftalen 51,5/48,5 i 80/20. Niemcy używali do napełniania torped mieszaninę trotyl - heksyl 35/65, która w temperaturze około 80°C tworzy półpłynną masę. Była ona szczególnie szeroko stosowana w czasie I wojny światowej do napełniania torped, min morskich i bomb lotniczych.

Działania militarne związane z przebiegiem II wojny światowej paradoksalnie przyczyniły się do postępu w wielu gałęziach przemysłu. Dotyczy to również dziedziny materiałów wybuchowych. Jako wypełnienie wielu rodzajów środków bojowych zaczęto stosować topliwe mieszaniny trotylu z tetrylem, heksogenem i pentrytem, czasami z dodatkiem pyłu aluminiowego. Opracowano niskotopliwą (temp. top. 68°C) mieszaninę tetryl - trotyl 70/30 (tetrytol) do ładunków saperskich i min ziemnych. Odlewane ładunki miały gęstość 1,61÷1,65 g/cm^3, prędkość detonacji 7350 m/s, a wrażliwość na przestrzeliwanie pociskiem nieco większą niż trotyl.

Również w USA w bombach lotniczych stosowano mieszaninę heksogen - trotyl 60/40. Mieszanina wybuchowa miała gęstość 1,65÷1,70 g/cm^3, prędkość detonacji 7800 m/s, wrażliwość na uderzenie nieco większą niż trotyl, a trwałość zbliżoną do heksogenu. W krajach biorących udział w działaniach wojennych stosowano również lane mieszaniny pentrytu i trotylu (pentolit, pentrolit). Pentolit 50/50 ma gęstość 1,63÷1,67 g/cm^3, prędkość detonacji 7450 m/s, jednak jest wrażliwy na uderzenie, a jego trwałość jest gorsza niż pentrytu.

Po II wojnie światowej w technice wojskowej znalazła zastosowanie topliwa mieszanina oktogenu i trotylu (oktol). Według [4] oktol zawierający

75% mas. oktogenu, powyżej temperatury topnienia trotylu jest lejną kompozycją, z której wytwarza się ładunki metodą odlewania. W celu podwyższenia wytrzymałości mechanicznej ładunku oktolu, do mieszaniny oktogen - trotyl dodaje się różne dodatki np. o-nitrofenol, 2,4-dinitroanizol, 2,4-dinitrotoluen oraz o- i p-nitrotoluen. W tablicy 4.2 zestawiono podstawowe parametry oktoli 75/25 i 70/30.

Tablica 4.2

Parametry fizykochemiczne i detonacyjne podstawowych oktoli [4]

Oktol	75/25	70/30
Skład [% mas.]		
Oktogen	75	70
Trotyl	25	30
Parametr		
Gęstość [g/cm^3]	1,8÷1,82	1,80÷1,81
Gęstość teoretyczna [g/cm^3]	1,832	1,819
Temperatura pobudzenia [K]	561	564
Prędkość detonacji [m/s]	8643	8377

Podczas II wojny światowej stosowano również mieszaniny topliwe zawierające pył aluminiowy, który podwyższał ciepło i temperaturę wybuchu. W Niemczech miny morskie i torpedy ładowano mieszaniną topliwą heksylu i trotylu z dodatkiem 10÷25% pyłu aluminiowego (trial). W niektórych rozwiązaniach trotyl częściowo zastępowano dinitronaftalenem (KMA), a heksyl dinitrodifenyloaminą (S-6). Składy obu mieszanin podano w tablicy 4.3.

Tablica 4.3

Skład mieszanin KMA i S-6 [1, 2]

Skład [% mas.]	KMA	S-6	S-6 modyfikowany
Trotyl	40	40	30
Dinitronaftalen	20	–	–
Heksyl	30	30	30 – 35
Dinitrodifenyloamina	–	20	15 – 20
Pył aluminiowy	10	10	15 – 25

Do napełniania pocisków V2 stosowano mieszaninę składającą się z trotylu, heksogenu i pyłu aluminiowego (trialen). Podobną mieszaninę topliwą Hx-TNT-Al 41/41/18 (torpex) używano w Wielkiej Brytanii do elaboracji torped i bomb. Aby zmniejszyć jej wrażliwość wprowadzono kilka modyfikacji i opracowano mieszaniny DBX (heksogen - trotyl - azotan amonu - pył aluminiowy 21/40/21/18) oraz HBX (heksogen - trotyl - pył aluminiowy - flegmatyzator - chloran wapnia 39,6/37,8/17,1/5,0/0,5). Natomiast Amerykanie używali tritonal (trotyl - pył aluminiowy 80/20, gęstość 1,73 g/cm^3), a Japończycy kompozycję trinitroanizol - pył aluminiowy 60/40 o gęstości 1,90 g/cm^3.

W Japonii opracowano i stosowano dwa typy mieszanin, których podstawowym składnikiem był trinitroanizol (temp. topn. 67÷68°C). Lana mieszanina wybuchowa służyła do napełniania bomb, torped i min głębinowych. Do elaboracji granatów przeciwpancernych stosowano kompozycję trinitroanizol - heksogen 60/40 („94") o gęstości 1,64 g/cm^3 i prędkości detonacji 7700 m/s.

Innym typem topliwych mieszanin stosowanych podczas II wojny światowej były kompozycje zawierające jako podstawowy składnik azotan amonu. Były one głównie używane w okresie deficytu wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych. Temperaturę topnienia azotanu amonu obniżano poprzez dodatek azotanów nieorganicznych (sodu, potasu i wapnia) i organicznych (etylenodiaminy, metyloaminy, guanidyny). Jako dodatki zwiększające parametry energetyczne używano heksogen, trotyl lub pył aluminiowy.

Przykładem tego rodzaju mieszaniny jest stosowany przez Niemców materiał wybuchowy H-5, zawierający azotan amonu, azotan sodu, azotan wapnia, diazotan etylenodiaminy i heksogen w stosunku masowym 50/5/15/10/20 lub kompozycje typu S (tablica 4.4).

Jednak najważniejszymi mieszaninami topliwymi zawierającymi azotan amonu, stosowanymi podczas II wojny światowej były amatole, w których jako składnik o niskiej temperaturze topnienia używano trotyl. Szczególne znaczenie miała mieszanina azotan amonu - trotyl 40/60, znana w Niemczech jako Fp 60/40, a w Wielkiej Brytanii stosowane były również mieszaniny azotanu amonu z trotylem o innym stosunku masowym (tablica 4.5).

Lane mieszaniny trotylu z azotanem amonu są bardziej wrażliwe na uderzenie i mają większą zdolność do detonacji niż lany trotyl. Początkowo uważano, że wpływ na ww. parametry ma wielkość ziaren azotanu amonu. Bardziej rozdrobniony azotan amonu powoduje większą wrażliwość na bodźce mechaniczne i zdolność do detonacji.

Tablica 4.4

Składy mieszanin topliwych typu S [1, 2]

Skład [% mas]	S-16	S-19 modyfikowany	S-22 z heksogenem	S-22 z heksylem	S-26
Azotan amonu	32	55	44	44	55
Azotan sodu	6 – 8	9	9	9	9
Azotan potasu	0 – 2	4,2	3	3	4,2
Diazotan etyle-nodiaminy	10	–	14	14	–
Mocznik	–	1,8	–	–	1,8
Heksyl	–	–	–	15	15
Heksogen	10	15	15	–	–
Pył aluminiowy	40	15	15	15	15

Tablica 4.5

Składy i parametry detonacyjne amatoli [2]

Nazwa	Skład [% mas.]		Konsystencja	Parametry		
	NH_4NO_3	TNT		Gęstość [g/cm^3]	Prędkość detonacji [m/s]	Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]
Amatol 40/60	40	60	półpłynna w podwyższonej temperaturze	1,54–1,59	6470–7440	320–350
Amatol 45/55	45	55		1,56	7020	340–360
Amatol 50/50	50	50		1,60	5850	
Amatol 60/40	60	40		1,50 1,60	6060 5600	350–370
Amatol 80/20	80	20	plastyczna w podwyższonej temperaturze	1,46–1,50 1,60	5080–5920 5200	370–400

Dopiero prace J. Hackla wyjaśniły, że również obniżenie wielkości kryształów zakrzepłego trotylu ułatwia rozwój procesu detonacji w amatolach.

Gdy pod koniec II wojny światowej brakowało azotanu amonu, Niemcy do elaboracji pocisków przez nalewanie zastosowali mieszaninę trotylu z 40% mas. azotanu sodu (sodatol), a nawet z 50÷60% mas. chlorku sodu, krzemianu sodu lub krzemianu potasu. Mieszaniny te miały bardzo obniżone parametry detonacyjne i termochemiczne w stosunku do amatoli. Jednak nie zwiększano zużycia trotylu, jednocześnie zachowując konsystencję i gęstość amatoli, dzięki czemu nie było potrzeby zmiany konstrukcji i metod elaboracji amunicji. Takie niepełnowartościowe mieszaniny wybuchowe stosowano do napełniania pocisków, bomb i granatów ręcznych.

Mieszaniny topliwe sporządza się w mieszalnikach metalowych zaopatrzonych w płaszcz grzejny i mieszadło. W pierwszym etapie procesu dozuje się składnik lub składniki o niskiej temperaturze topnienia. Po ich przejściu w fazę ciekłą przy ciągłym mieszaniu dodawane są pozostałe składniki. Mieszalnik jest opróżniany przez przechylenie lub zawór umieszczony w dnie naczynia.

4.1.2. Mieszaniny sypkie

Analogicznie jak mieszaniny topliwe, kompozycje sypkie można podzielić na dwie główne grupy. Do pierwszej należą mieszaniny sypkie zawierające jako podstawowy składnik nitrozwiązki lub ich mieszaniny, a do drugiej azotan amonu.

Mieszaniny nitrozwiązków

Jedną z odmian, w których skład wchodzą nitrozwiązki są wysokoenergetyczne materiały sypkie flegmatyzowane substancjami pochodzenia naturalnego. Rozwiązania takie przyjęto już pod koniec XIX wieku. Zauważono wówczas, że niektóre materiały wybuchowe, bezpieczne podczas procesu technologicznego, są zbyt wrażliwe na obciążenia mechaniczne, jakim ulegają podczas zderzenia pocisku z pancerzem. We Francji zaczęto stosować mieszaninę kwasu pikrynowego z parafiną 88/12 (MP). Jednak okazało się, że lepszym flegmatyzatorem jest wosk montanowy, który był szeroko stosowany w Niemczech w czasie II wojny światowej. Niemcy do napełniania pocisków małego kalibru używali pentryt znieczulony dodatkiem 5, 10 lub 15% mas. wosku montanowego.

W postaci flegmatyzowanej są również stosowane heksogen i oktogen. Heksogen flegmatyzowano woskiem montanowym lub cerezyną, czasem z dodatkiem trotylu lub pyłu aluminiowego. W tablicy 4.6 zestawiono składy i parametry niektórych flegmatyzowanych mieszanin zawierających heksogen.

Mieszaniny wybuchowe przedstawione w tablicy 4.6 mają zastosowanie w różnego rodzaju amunicji: B — bomby, miny, torpedy; A-IX-1 — ładunki kumulacyjne, detonatory; A-IX-2 — pociski odłamkowo-burzące; A-IX-3 — miny morskie. Natomiast przeciwpancerna amunicja kumulacyjna i ładunki głowic bojowych rakiet przeciwlotniczych najnowszej generacji zawierają w wielu przypadkach flegmatyzowany oktogen.

Tablica 4.6

Składy i parametry flegmatyzowanych mieszanin zawierających heksogen

Składnik [% mas.]	A-3	A-IX-1	A-IX-3	B-2	A-IX-2
Heksogen	91,0	84,0	90	59,5	73
Wosk montanowy	9,0	–	–	–	–
Cerezyna	–	3,6	6,0	1,0	2,4
Stearyna	–	2,4	4,0	–	1,6
Trotyl	–	–	–	39,5	–
Pył aluminiowy	–	–	–	–	23
Parametry:					
Gęstość [g/cm^3]	1,60	1,68	–	1,60	–
Prędkość detonacji [m/s]	8180	8300	–	7540	–

Jego najbardziej znaną w Polsce formą jest okfoł produkowany w Rosji, w którego skład wchodzi 95% mas. oktogenu i 5% mas. flegmatyzatora. Zależność prędkości detonacji okfołu od gęstości zestawiono w tablicy 4.7.

Tablica 4.7

Zależność prędkości detonacji okfołu od gęstości

Gęstość [g/cm^3]	1,14	1,23	1,50	1,62	1,76	1,78
Prędkość detonacji [m/s]	6240	6630	7670	8050	8590	8700

Innym rodzajem sypkich kompozycji stosowanych w technice wojskowej są mieszaniny wysokoenergetycznych indywidualnych materiałów wybuchowych. Ich parametry zależą od udziału masowego poszczególnych składników. W tablicach 4.8 i 4.9 przedstawiono wartości prędkości detonacji i zdolności do wykonywania pracy mieszanin trotylu z heksogenem i pentrytem.

Tablica 4.8

Parametry detonacyjne mieszanin trotylu z heksogenem [2]

Zawartość trotylu [% mas.]	Prędkość detonacji (gęstość 1,04 g/cm^3) [m/s]	Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]
0	6590	480
10	6710	465
20	6620	445
30	6460	410
40	6335	390
50	6260	365
60	6035	345
70	5770	315
80	5570	310
90	5260	300
100	5230	290

Tablica 4.9

Parametry detonacyjne mieszanin trotylu z pentrytem [2]

Zawartość trotylu [% mas.]	Prędkość detonacji (gęstość 1,04 g/cm^3 i średnica 30 mm) [m/s]	Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]
0	6005	515
10	5870	480
20	5785	440
30	5675	425
40	5510	390
50	5490	370
60	5385	350
70	5345	340
80	5260	315
90	5050	295
100	4865	290

Mieszaniny z azotanem amonu

Drugi typ mieszanin sypkich zawiera jako podstawowy składnik azotan amonu. Jedną z najbardziej rozpowszechnionych w okresie I wojny światowej przedstawicielką tej grupy MW była mieszanina azotanu amonu z dinitronaftalenem 87,5/12,5 (sznajderyt). W zależności od stopnia rozdrobnienia i dokładności wymieszania składników, przy gęstości 1,30 g/cm^3 ma prędkość detonacji w granicach 3015÷5840 m/s. Stosowany był do napełniania pocisków artyleryjskich w postaci zaprasowanego proszku lub ziaren, otrzymywanych przez rozdrabnianie zaprasowanego placka. Ziarna wsypywano do pocisków, a przestrzeń między nimi zalewano stopionym trotylem. W Rosji i Francji stosowano sznajderyt zawierający trotyl i dinitrotoluen w ilości odpowiednio 78 i 22% mas. Podczas II wojny światowej używano w sporadycznych przypadkach mieszaninę H-1 (azotan amonu - azotan potasu -heksogen - pentryt 50/25/15/10).

Azotan amonu jest związkiem chemicznym, charakteryzującym się bardzo niskimi parametrami detonacyjnymi. W celu ich zwiększenia są dodawane indywidualne wysokoenergetyczne materiały wybuchowe, paliwa organiczne i nieorganiczne, szczególnie pył aluminiowy. Sypkie mieszaniny wybuchowe zawierające azotan amonu i pył aluminiowy noszą nazwę amonali. Podobnie jak inne materiały amonowosaletrzane były one stosowane w okresie wojny w przypadku deficytu nitrozwiązków. Składy amonali stosowanych przez państwa biorące udział w I wojnie światowej zestawiono w tablicy 4.10.

Tablica 4.10

Składy amonali stosowanych podczas I wojny światowej [2]

Typ amonalu	Składnik [% mas.]				
	Azotan amonu	Pył aluminiowy	Trotyl	Pył węglowy	Parafina
Rosyjski 1	76,5	16,0	7,5	–	–
Rosyjski 2	68,0	15,0	17,0	–	–
Rosyjski 3	65,0	15,0	20,0	–	–
Austriacki	45,0	30,0	23,0	2,0	–
Włoski	72,0	22,0	–	–	6,0
Angielski	64,0	18,0	15,0	3,0	–
Niemiecki 1	54,0	16,0	30,0	–	–
Niemiecki 2	70,0	10,0	20,0	–	–
Amerykański 1	72,0	12,0	16,0	–	–
Amerykański 2	56,5	13,0	30,5	–	–

Amonale, które zawierały małe ilości trotylu lub nie zawierały tego komponentu miały małą zdolność do detonacji, zmniejszającą się ze wzrostem gęstości. Dlatego stosowano je w postaci ubijanej do stosunkowo małej gęstości. Z tego powodu ograniczano ich zastosowanie do pocisków mających małą prędkość. Natomiast do pocisków o dużej prędkości początkowej używano amonale zawierające duże ilości trotylu, np. austriacki, niemiecki 1. Amonale rosyjski 1 i 2 oraz włoski stosowano do napełniania min. Amonal rosyjski 3 używano do wyrobu detonatorów stosowanych do inicjowania sznajderytu.

4.1.3. Mieszaniny plastyczne [5]

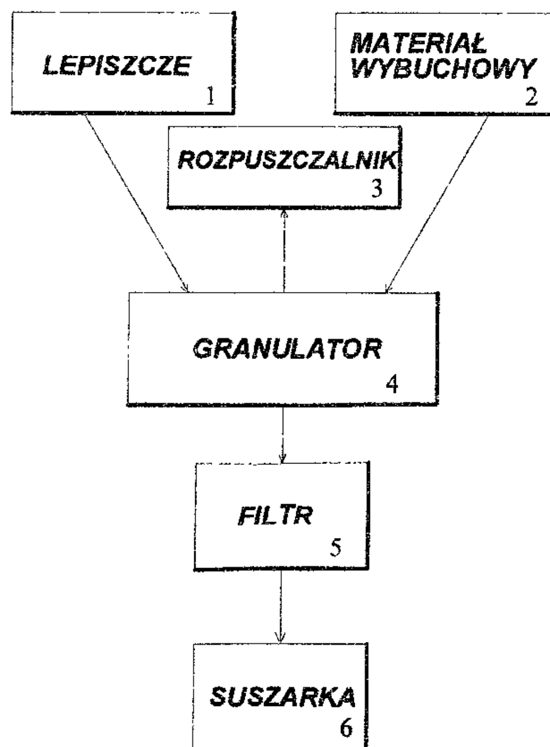
Jedną z bardzo korzystnych form reologicznych, w aspekcie własności użytkowych i parametrów detonacyjnych, są plastyczne materiały wybuchowe. Zastosowanie plastycznych materiałów wybuchowych umożliwia uzyskanie samonośnych ładunków o dowolnym kształcie i wymiarze, pozwala na regulowanie własności użytkowych i wybuchowych. Plastyczne materiały wybuchowe znajdują zastosowanie nie tylko w przemyśle zbrojeniowym, ale także w technice cywilnej, np. w górnictwie, metalurgii, procesach umacniania, platerowania czy tłoczenia metali.

Od początku lat pięćdziesiątych w USA rozpoczęto prace mające na celu zastąpienie flegmatyzatorów pochodzenia naturalnego, tworzywami sztucznymi. W ten sposób stworzono grupę materiałów wybuchowych określaną mianem Plastic Bonded Explosives (PBX). Obecnie istnieje kilkaset opracowanych składów tych materiałów. Aby ułatwić ich indentyfikację opracowano odpowiednie nazewnictwo. Nazwa materiału wybuchowego składa się z odpowiedniego przedrostka i końcówki. I tak „PBX-...." jest to materiał produkowany na skalę przemysłową, „LX-....." jest materiałem z opracowaną technologią i wdrażany do produkcji, natomiast „X-....." jest kompozycją będącą w trakcie badań. W niniejszym skrypcie pod pojęciem PBX będziemy rozumieć wszystkie plastyczne materiały wybuchowe i wymiennie stosować obydwie nazwy.

Zaletą wielu odmian PBX-ów jest stosunkowo prosta metoda otrzymywania. Wiele operacji wykonywanych jest w temperaturze otoczenia, a elaboracja pocisków może nastąpić w miejscu bezpośredniego użycia. W przypadku konieczności uzyskiwania skomplikowanego kształtu ładunku lub gdy do elaboracji wymagane jest wysokie ciśnienie, można stosować prasowanie lub wtryskiwanie płynnej postaci PBX. W skład PBX-ów wchodzą następujące podstawowe komponenty:

- materiały wybuchowe: heksogen, oktogen, pentryt itp;
- lepiszcza: poliestry, poliuretany, polistyren, różnego typu kauczuki, tworzywa fluorowe;
- plastyfikatory: ftalan dioktylu, butylonitrofenyloamina;
- paliwa: proszki aluminiowe;
- katalizatory, barwniki lub inne modyfikatory.

Duży wkład w rozwój technologii produkcji PBX-ów wniósł S. B. Wright [6,7]. W proponowanej przez niego metodzie otrzymywania PBX-ów (schemat przedstawiono na rys. 4.1) jako materiały wybuchowe stosowane były heksogen, oktogen i diaminotrinitrobenzen (DATB), natomiast jako lepiszcza stosowano poliamidy, poliakrylany lub kopolimery chlorotrifluoroetylenu z fluorkiem winylidenu. Lepiszcza rozpuszczano (1) w odpowiednim rozpuszczalniku (np. octan izobutylu, alkohol butylowy, metyloetyloketon, toluen) i mieszano z zawiesiną wodną materiału wybuchowego (2) w granulatorze (4), aż do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika (3). Uzyskany produkt filtrowano (5) i suszono (6) otrzymując MW o odpowiedniej granulacji ziaren. Podczas produkcji dodawano razem z lepiszczem olej parafinowy jako plastyfikator, a w czasie granulacji w niewielkich ilościach związki koagulujące, które powodowały łatwiejsze oblepianie kryształów materiału wybuchowego przez lepiszcze.



Rys. 4.1. Schemat produkcji PBX-ów

Również w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie opracowano kilka odmian plastycznych materiałów wybuchowych oraz sposobów ich otrzymywania [8 - 10]. W tablicy 4.11 zestawiono składy, gęstości i prędkości detonacji niektórych plastycznych materiałów wybuchowych opracowanych w USA.

PBX-y są stosowane wszędzie tam gdzie wymagana jest duża energia wybuchu, stosunkowo niska wrażliwość na bodźce zewnętrzne i prostota zastosowania. Wykorzystywane są do eksperymentów sejsmicznych oraz do wypełnienia głowic rakiet (np.: Gimlet, Sidewinder, Zuni), bomb (MK-80), granatów, pocisków o wysokim stopniu fragmentacji czy też pocisków dla artylerii strzelającej amunicją z ładunkiem jądrowym. W tablicy 4.12. przedstawiono przykładowe zastosowania PBX-ów i sposób ich elaboracji.

Na uwagę zasługuje nowatorska metoda ultradźwiękowego napełniania plastycznym materiałem wybuchowym głowic inicjujących. Może być ona stosowana do napełniania elementów pocisków wykonanych z tworzywa sztucznego o małej wytrzymałości, których nie można zaelaborować przez odlewanie gorącą kompozycją wybuchową czy zaprasowanie, gdzie duże ciśnienie zniszczyłoby element elaborowany. Ultradźwiękowa elaboracja sprawdza się także przy napełnianiu elementów uzbrojenia o skomplikowanych kształtach lub niewielkich średnicach. Metoda ta świadczy o poszukiwaniu nowych metod elaboracji, dzięki którym ładunek materiału wybuchowego uzyskałby jednakową, maksymalną gęstość w całej objętości ładunku, co nie zawsze jest możliwe przy zastosowaniu tradycyjnych metod elaboracji.

Z punktu widzenia użytkownika ważny jest także fakt stosunkowo niewielkiej toksyczności PBX-ów. Wiąże się to przede wszystkim z bardzo małą rozpuszczalnością w wodzie, a co za tym idzie ze znikomą wchłanialnością tych materiałów przez organizm człowieka do krwi. Heksanitrostilben, heksogen, oktogen są związkami mało toksycznymi. Jedynie praca w środowisku pyłu heksogenu (suszarnie, przesiewanie, dozowanie suchej substancji) może powodować konwulsje toniczno-kloniczne. Pentryt oddziałuje na organizm podobnie jak nitrogliceryna dając jednak słabsze efekty. W mniejszym stopniu występują objawy bólu głowy i spadku ciśnienia krwi. Rozkładając się wydziela tlenki azotu szkodliwe dla organizmu. Większość powszechnie stosowanych lepiszczy (np.: Viton, teflon, DOP) są związkami nieszkodliwymi. W przypadku dostania się ich do organizmu, są z niego wydalane.

Obecnie na świecie w dalszym ciągu prowadzone są badania mające na celu opracowanie nowych i zmodyfikowanie istniejących PBX-ów, choć już nie na taką skalę jak w latach 50.-70. Znajdowane są także nowe zastosowania dla tych mieszanin wybuchowych.

Tablica 4.11

Składy i niektóre parametry wybranych plastycznych materiałów wybuchowych [5]

Lp	Nazwa MW	Skład [% mas.]				Gęstość [g/cm^3]	Prędkość detonacji[m/s]
		MW	Al	Plastyfikator	Lepiszcze		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	A-589	HMX - 86			PBH - 14	1,66	8290
2	A-590	HMX - 80,3	AP-5,9		PBH - 13,8	1,66	8190
3	A-591	HMX - 69	AP-17		PBH - 14	1,67	8050
4	A-592	HMX - 57	AP-29		PBH - 14	1,67	7760
5	B-2141	HX - 88			PBH - 12	1,63	8170
6	B-2142	PETN - 77			poliuretan -23	1,50	7460
7	HAV-10	HMX - 74,7	10,6		Viton - 14,7	1,93	8330
8	HAV-20	HMX - 65,7	18,9		Viton - 15,4	1,97	8160
9	HMX/Nylon	HMX - 93,6			nylon - 6,4	1,80	8700
10	HMX/Viton	HMX - 88		BP - 2	heksafluoropropylen - 10		8510
11	LX-02-1	PETN - 73,5	SiO_2 - 2	ATBC - 6,9	kauczuk butylowy - 17,6	1,44	7370
12	LX-04-1	HMX - 85			Viton - 15	1,865	8460
13	LX-07	HMX - 90			Viton - 10	1,865–1,87	8640
14	LX-08-0	PETN - 63,7	SiO_2 - 2		żywica silikonowa - 34,3	1,42	6560
15	LX-09-0	HMX - 93		FEFO - 2,4	PDNPA - 4,6	1,837–1,845	8810
16	LX-10-0	HMX - 95			Viton -5	1,858	8820

cd. tab. 4.11

1	2	3	4	5	6	7	8
17	LX-10-1	HMX - 94,5			Viton -5,5	1,87	8820
18	LX-11-0	HMX - 80			Viton -20	1,87–1,876	8320
19	LX-14	HMX - 95,5			poliuretan - 4,5	1,833	8837
20	LX-17	TATB - 92,5			Kel F - 7,5	1,895	7596
21	PBX-9007	HX - 90		DEP - 0,5 kalafonia-0,4	polistyren - 9,1	1,66	8090
22	PBX-9010	HX - 90			Kel F -10	1,789	8370
23	PBX-9011	HMX - 90			poliuretan - 10	1,77	8500
24	PBX-9205	HX - 92		DEP - 2	polistyren - 6	1,68	8170
25	PBX-9404	HMX - 94		CEF - 3	NC - 3	1,831	8782
26	PBX-9407	HX - 94			exon- 6	1,62	7910
27	PBX-9501	HMX - 95		BDNPA - 1,25 BNNPF - 1,25	poliuretan - 2,5	1,843	8830
28	PBX-9503	TATB - 80 HMX - 15			Kel F - 5	1,875	7840
29	RDX/Nylon A	HX - 78,2			nylon - 21,8	1,579	7870
30	RDX/Nylon B	HX - 83,2			nylon - 16,8	1,627	8038
31	PBXC-105	HMX - 59	23		ester polistyrenu - 18	1,80	7512
32	PBXC-303	PETN - 80			żywica silikonowa - 20	1,40	7200

cd. tab. 4.11

1	2	3	4	5	6	7	8
33	PBXC-119F	HMX - 82			LDIM - 1,75;L-35 - 12,1; TPE-4542 - 3,54	1,635	8075
34	PBXC-120	HMX - 85			LDIM - 1,46; L-35 - 10,58; TPE-4542 - 2,96	1,675	8275
35	PBXN-2	HMX - 94,7			nylon -5,3	1,803	8670
36	PBXN-3	HMX - 86			nylon -14	1,734	8390
37	PBXN-101	HMX - 82			ester polistyrenu - 18	1,66	7980
38	PBXN-102	HMX - 59	23		ester polistyrenu - 18	1,798	7550
39	RX-04-AV	HMX - 92			polietylen - 8	1,719	8630
40	RX-04-AT	HMX - 88			kopolimer fluorowo-węglowy- 12	1,798	8380
41	RX-04-BM	HMX - 81,6	4		Viton - 14,4	1,893	8440
42	RX-04-BN	HMX - 79,6	6,6		Viton - 14,4	1,913	8410
43	RX-04-BO	HMX - 72,7	13,3		Viton - 14	1,954	8310
44	RX-04-DS	HMX - 81	9,9		Viton - 9,1	1,918	8520
45	RX-04-P1	HMX - 80			Viton - 20	1,876	8320
46	RX-11-AF	HMX - 52	KP-43		polietylen - 5	1,994	7760
47	RX-11-AW	HMX - 51	KP-35		PBH - 14	1,780	7130
48	RX-11-AY	HMX - 33,4	KP-53,4		PBH - 13,2	1,880	6250
49	RX-11-BA	HMX - 51	AP-39		Viton - 10	1,890	8120
50	RX-25-AA	HMX - 22	10 AP-58		Viton - 10	1,970	6540

cd. tab. 4.11

1	2	3	4	5	6	7	8
51	RX-41-AB	K-6 - 95			Viton - 5	1,857	8810
52	X-0204	HMX - 83			teflon 17	1,855	8826
53	X-0219	TATB - 90			Kel F - 10	1,915	7627
54	X-0290	TATB - 95			Kel F - 5	1,895	7706
55	X-0341	TATB -90,25 HMX - 4,75			Kel F - 5	1,901	7816
56	X-0342	TATB - 85,5 HMX - 9,5			Kel F - 5	1,899	7856
57	X-0343	TATB -80,75 HMX - 14,25			Kel F - 5	1,898	7915
58	X-0344	TATB -71,25 HMX - 23,75			Kel F - 5	1,894	8046
59	X-0407	TATB -70 PETN - 25			Kel F - 5	1,866	7773
60	XTX-8003	PETN - 80			kauczuk silikonowy - 20	1,530	7300

K-6 — 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazocykloheksan
AP — nadchloran amonu
ATBC — cytrynian tributyloacetylu
BDNPA — bis(2,2-dinitropropylo)acetal
BNNPF — bis(2,2-dinitropropylo)formal
BP — nadtlenek benzoilu
CEF — tris-(β-chloroetylo) fosforan
DEP — di-2-etyloftalan
Exon — kopolimer trifluorochloroetylenu i chlorku winilidenu
FEFO — bis(2-fluoro-2,2-dinitroetylo)formal
Kel F — politrifluorochloroetylen
KP — nadchloran potasu
L-35 — prepolimer polipropylenoglikolu
LDIM — metylodiizocyjanian lizyny
PBH — polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi
PDNPA— 2,2-dinitropoliakrylan
TPE-4542 — trimetylol propan
Viton — kopolimer heksafluoropropylenu i fluorku winilidenu

Tablica 4.12

Przykładowe zastosowania i metody elaboracji PBX-ów

Lp	Nazwa PBX	Metoda elaboracji	Zastosowanie
1	PBXN-101	zawiesina-odlewanie	głowice odłamkowe
2	PBXN-2	zawiesina-usypywanie proszku-prasowanie-końcowa obróbka	głowice rakiet
3	HNS-II/Teflon	zawiesina-usypywanie proszku-prasowanie-końcowa obróbka	sejsmiczne eksperymenty na Księżycu
4	PBXN-102	zawiesina-odlewanie	rodzina MK-380 bomb o obniżonym oporze powietrza
5	PBXC-105	zawiesina-odlewanie	rakieta Sidewinder
6	PBXN-3	zawiesina-usypywanie proszku-prasowanie-końcowa obróbka	głowica prętowa
7	TSE-1002	zawiesina-odlewanie	ładunki wysokoenergetyczne
8	LX-10-1	zawiesina-usypywanie proszku-prasowanie-końcowa obróbka	pociski 8" z ładunkiem jądrowym
9	PBXW-106	zawiesina-odlewanie	pociski 5" o wysokim stopniu fragmentacji
10	PBXN-301	ultradźwięki	głowica inicjująca SM-2

4.2. Górnicze mieszaniny wybuchowe

Z formalnego punktu widzenia górnicze mieszaniny wybuchowe można zdefiniować jako MW dopuszczone przez odpowiednią instytucję do stosowania w zakładach górniczych. W Polsce instytucją, która określa zakres i warunki stosowania MW, po pozytywnej opinii Kopalni Doświadczalnej „Barbara" w Mikołowie, jest Wyższy Urząd Górniczy w Katowicach.

Górnicze mieszaniny wybuchowe można podzielić na grupy, podgrupy i rodzaje, według kryteriów określonych w projekcie Polskiej Normy [11].

I. ***Grupy*** — w zależności od spełnienia określonych wymagań, dotyczących stopnia bezpieczeństwa wobec metanu i pyłu węglowego, MW dzieli się na następujące grupy:

- *skalne* — którym nie stawia się wymagań bezpieczeństwa wobec mieszanin metanu lub pyłu węglowego z powietrzem;

- *węglowe* — spełniające określone wymagania bezpieczeństwa tylko wobec mieszaniny pyłu węglowego z powietrzem;
- *metanowe* — spełniające określone wymagania bezpieczeństwa wobec mieszanin zarówno metanu jak i pyłu węglowego z powietrzem;
- *metanowe specjalne* — spełniające określone wyższe wymagania bezpieczeństwa wobec mieszanin zarówno metanu jak i pyłu węglowego z powietrzem.

II. ***Podgrupy*** — w zależności od postaci fizycznej i składu chemicznego MW dzieli się na następujące podgrupy:

- *sypkie* — mające strukturę sypką drobnokrystaliczną i zawierające od 0 do 10% mas. nitroestrów;
- *granulowane* — mające strukturę gruboziarnistą;
- *plastyczne i półplastyczne* — zawierające powyżej 10% mas. nitroestrów żelanityzowanych;
- *zawiesinowe* — mające strukturę zżelowaną lub półpłynną i zawierające wodę;
- *emulsyjne* — mające strukturę plastyczną.

III. ***Rodzaje*** — w zależności od dodatkowych własności MW dzieli się na następujące rodzaje oznaczone literami:

- G — mrozoodporne: odporne na temperaturę określoną w normach przedmiotowych, nie niższą jednak niż –17°C;
- H — wodoodporne: odporne na działanie wody w warunkach próby;
- J — wymiennojonowe: zawierające układ soli o wymiennych jonach;
- P — ciśnienioodporne: odporne na ciśnienie określone w normie przedmiotowej, nie niższe jednak niż 5 MPa;
- T — termoodporne: odporne na temperaturę określoną w normie przedmiotowej, nie wyższą jednak niż 50°C.

W Polsce, a także w niektórych innych krajach przyjęto, że w zależności od przynależności do grupy i podgrupy górnicze mieszaniny wybuchowe mają określone nazwy handlowe. W tablicy 4.13 zestawiono nazwy handlowe stosowane przez krajowych producentów.

W stosunku do poszczególnych grup górniczych mieszanin wybuchowych stawiane są określone wymagania.

- *Mieszaniny wybuchowe skalne wrażliwe* powinny mieć zdolność do detonacji od spłonki porównawczej zawierającej ładunek inicjujący o masie najwyżej 0,5 g. Natomiast *MW skalne mało wrażliwe* powinny detonować od pobudzacza heksogenowo-trotylowego HT-14 lub innego bodźca inicjującego, określonego w badaniach dopuszczeniowych.

Tablica 4. 13

Nazwy handlowe górniczych mieszanin wybuchowych produkowanych w Polsce [11]

Postać fizyczna	Nazwa handlowa górniczych MW			
	skalnych	węglowych	metanowych	metanowych specjalnych
Sypkie i proszkowe	Amonit	Karbonit	Metanit	Metanit specjalny
Granulowane i ziarniste	Saletrol, Saletrolit Saletrot			
Plastyczne i półplastyczne nitroestrowe	Dynamit		Barbaryt	
Zawiesinowe	Hydroamonit			
Emulsyjne	Emulit			

- MW węglowe. Zdolność do detonacji od spłonki wzorcowej, zawierającej 0,5 g mieszaniny inicjującej. Przenoszenie detonacji — co najmniej 3 cm. Bezpieczeństwo wobec pyłu węglowego — 5 prób przy inicjowaniu przednim i 5 prób przy inicjowaniu tylnym ładunkiem o masie 500 g nie powinno dawać zapalenia pyłu węglowego w komorze sztolni doświadczalnej.
- *MW metanowe.* Zdolność do detonacji od spłonki wzorcowej zawierającej 0,3 g mieszaniny inicjującej. Przenoszenie detonacji i bezpieczeństwo wobec pyłu węglowego — jak MW węglowe. Bezpieczeństwo wobec metanu — 10 prób w moździerzu z centrycznym otworem przy inicjowaniu przednim ładunku o masie 500 g nie powinno dać zapalenia mieszaniny metanowej w komorze sztolni doświadczalnej.
- *MW metanowe specjalne.* Zdolność do detonacji jak MW metanowe. Przenoszenie detonacji — co najmniej 4 cm. Bezpieczeństwo wobec pyłu węglowego — 5 prób przy inicjowaniu tylnym i 5 prób przy inicjowaniu przednim ładunku o masie 1900÷2000 g nie powinno spowodować zapalenia pyłu węglowego w komorze sztolni doświadczalnej. Bezpieczeństwo wobec metanu — 10 prób przy inicjowaniu przednim i tylnym ładunków o masie 1900÷2000 g nie powinno spowodować zapalenia mieszaniny metanowo-powietrznej w komorze sztolni doświadczalnej.

Dla wszystkich grup górniczych mieszanin wybuchowych używanych w kopalniach podziemnych stosowane jest ogólne wymaganie dotyczące gazów postrzałowych. Produkty wybuchu ładunku o masie 500 g zdetonowanego w ustalonych warunkach w szczelnej komorze o pojemności 10 m^3

nie mogą zawierać więcej niż 0,135% obj. tlenku węgla i 0,080% obj. tlenków azotu w przeliczeniu na NO_2.

4.2.1. Mieszaniny sypkie i proszkowe

Górnicze mieszaniny wybuchowe są to w większości przypadków układy paliwo-utleniacz. Pierwszą tego typu sypką mieszaninę wybuchową opatentowali w 1867 r C. J. Ohlsson i J. H. Norrbin [12], zawierającą azotan amonu zmieszany z 5÷10% mas. węgla drzewnego (ammoniakkrut). W kolejnych latach opracowano i opatentowano bardzo dużo sypkich mieszanin wybuchowych różniących się zawartością i rodzajem składników. Na podstawie analizy składów sypkich MW, które były i są stosowane w zakładach górniczych, można określić kilka grup podstawowych komponentów oraz ich najważniejszych przedstawicieli.

- *Utleniacze.* Głównym nośnikiem tlenu jest azotan amonu. Inne azotany: sodu, potasu, baru i wapnia są używane w niewielkich ilościach jako dodatek do azotanu amonu. W okresie I wojny światowej stosowano w sporadycznych przypadkach nadchloran amonu i potasu. Zawartość utleniaczy dochodzi do dziewięćdziesięciu kilku procent masowych.
- *Paliwa.* Można je podzielić na nitrozwiązki oraz substancje palne. Najczęściej stosowanymi nitrozwiązkami są nitropochodne np.: benzenu, toluenu, naftalenu (dinitrobenzen, mono-, di- i trinitrotoluen oraz mono- i dinitroftalen). Natomiast substancje palne to: skrobia, celuloza, torf, mączka drzewna, paździerzowa, z makuchów bawełnianych i z kory sosnowej, gacz barisolowy i parafinowy, sadza, pak, węgiel drzewny i brunatny, pył węglowy, grafitowy oraz aluminiowy. W latach 1934–55 kompozycje zawierające azotan amonu i substancje palne były najbardziej popularnymi sypkimi MW stosowanymi w USA (nitramony) i Związku Radzieckim (dynamony). W sypkich mieszaninach o bilansie tlenowym zbliżonym do zera, zawartość paliw wynosi od kilku do około 20% mas. Paliwo równoważy bilans tlenowy mieszaniny, jest pośrednim uczulaczem azotanu amonu tworząc z nim układ o wysokiej zdolności do detonacji. Rozdrobnione paliwa odgrywają również rolę stabilizatorów fizycznych sypkich mieszanin. Utrudniają w znacznym stopniu zbrylanie się azotanu amonu, a w kompozycjach zawierających ciekłe nitroestry wchłaniają je zapobiegając procesom wypacania.
- *Sensybilizatory.* Oprócz pośrednich uczulaczy, jakimi są paliwa, do niektórych sypkich mieszanin dodawane są niewielkie ilości (do 10% mas.) nitrogliceryny i/lub nitroglikolu zazwyczaj żelatynizowanych nitro-

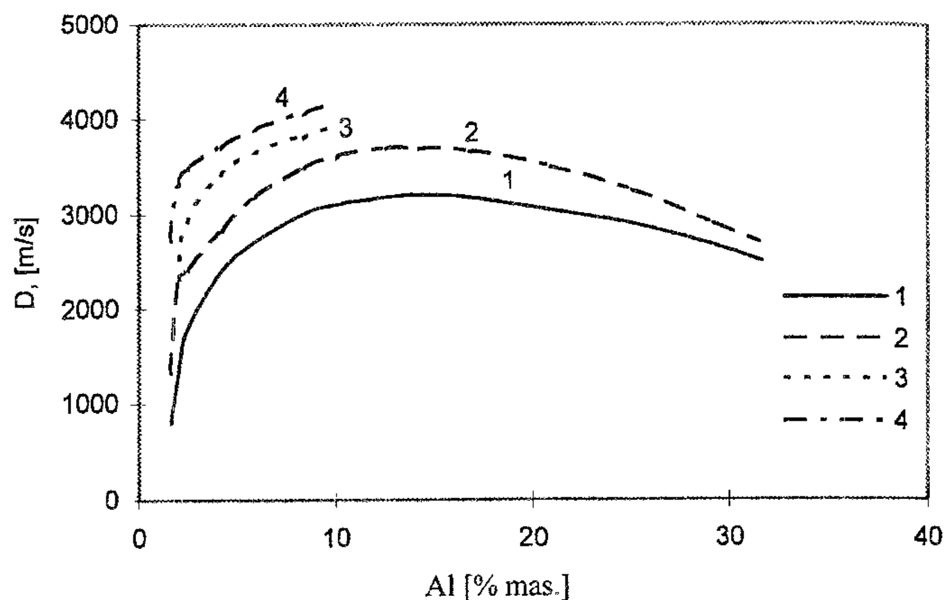
celulozą. Ich wysokoenergetyczna reakcja rozkładu inicjuje procesy wybuchowe w całej objętości ładunku.

- *Substancje zwiększające wodoodporność.* Mieszaniny sypkie nie są wodoodporne. W latach 30. amerykańska firma du Pont de Nemours elaborowała nitramony, które były używane w otworach zawodnionych w metalowe obudowy. Obecnie w celu zwiększenia wodoodporności do sypkiego układu dodaje się niewielkie ilości (do 3% mas.) związków makrocząsteczkowych, np. karboksymetylocelulozy lub guar gumu i stearynianów.
- *Składniki nieczynne chłodzące.* Wieloletnie badania wykazały, że najskuteczniejszym komponentem stosowanym w celu zwiększenia bezpieczeństwa MW wobec pyłu węglowego są chlorek potasu, a następnie chlorek sodu. Przyczyną efektywnego działania chlorku potasu jest inhibitujące oddziaływanie jonu potasowego na reakcje wybuchowe zachodzące w fazie gazowej. Zawartość soli chłodzących wynosi w MW węglowych 10÷20% mas., metanowych 20÷30% mas., a w metanowych specjalnych ~40% mas.

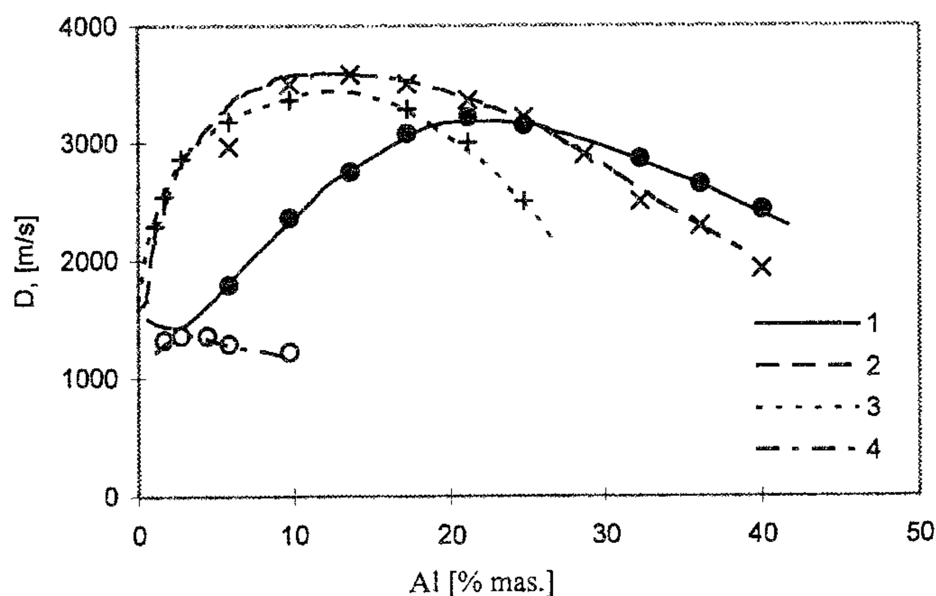
Parametry detonacyjne sypkich mieszanin zawierających organiczne niewybuchowe składniki palne zależą od składu, rozmiaru ziaren komponentów, zawartości wilgoci, gęstości oraz technologii ich przygotowywania. Największe zdolności do detonacji oraz najwyższe parametry detonacyjne i termochemiczne mają mieszaniny o stechiometrycznym stosunku składników (bilans tlenowy zerowy). Jak wykazały badania przedstawione w pracach [13÷15], wielkości parametrów detonacyjnych i termochemicznych tych mieszanin zależą od rodzaju składnika palnego, a ich maksymalne wielkości wynoszą: prędkość detonacji — 3500 m/s, kruszność — 16 mm, zdolność do wykonywania pracy — 340 cm^3, przenoszenie detonacji — 4 cm.

Specyficzną substancją palną używaną w sypkich mieszaninach wybuchowych jest pył aluminiowy, który z azotanem amonu tworzy amonale. Wyniki badań przedstawione w publikacjach [16÷22] wykazały, że na wartość prędkości detonacji amonali ma także wpływ zawartość pyłu aluminiowego i stopień rozdrobnienia składników. Na rys. 4.2 przedstawiono zależność $D = f(Al)$ dla różnych średnic ładunków [20]. Pomiary prędkości detonacji amonali w zależności od zawartości i rozdrobnienia składników przedstawiono na rys. 4.3.

Największą wartość prędkości detonacji amonali — 5000 m/s podaje K. K. Szwedow [22] dla mieszaniny o mikronowym rozdrobnieniu składników.



Rys. 4.2. Zależność prędkości detonacji (D) amonali od zawartości pyłu aluminiowego dla różnych średnic ładunków: 1 — 25 mm; 2 — 50 mm; 3 — 75 mm; 4 — 127 mm [20]



Rys. 4.3. Zależność prędkości detonacji amonali od zawartości pyłu aluminiowego. Porowatość MW 47%. 1 — pył Al płatkowany (powierzchnia krycia 5500 cm^2/g), azotan amonu mielony (0,06 ÷ 0,3 mm); 2 — pył Al granulowany (–0,059 mm), azotan amonu mielony (0,06 ÷ 0,3 mm); 3 — pył Al granulowany (0,2 ÷ 0,3 mm), azotan amonu mielony (0,06 ÷ 0,3 mm); 4 — pył Al płatkowany (powierzchnia krycia 5500 cm^2/g), azotan amonu granulowany (1,2 ÷ 2,0 mm) [16]

Uważa on, że przy detonacji mieszanin azotanu amonu i pyłu aluminiowego z prędkością propagacji fali detonacyjnej około 4000 m/s glin nie zdąży przereagować. Podstawą procesu detonacji jest rozkład samego azotanu amonu z możliwością częściowego, dodatkowego wkładu reakcji utleniania glinu, kompensującego straty na jego podgrzanie. Zmniejszenie wielkości ziaren składników do mikronowych, przy pozostałych niezmiennych warunkach, prowadzi do jakościowej zmiany procesu. Generowane ciepło wskutek reakcji glinu staje się głównym procesem limitującym zjawisko propagacji detonacji. Występowanie maksimum na zależności prędkości detonacji od zawartości pyłu aluminiowego w amonalach jest tłumaczone w pracy [20] zmianą stosunku Al_2O/Al_2O_3 w produktach wybuchu. Przy około 20% mas. aluminium, gdy MW jest w przybliżeniu tlenowo zbilansowany, proporcja ta jest więc niska. Powyżej tej ilości — gwałtownie rośnie i wówczas dominująca staje się niskokaloryczna reakcja utleniania glinu do Al_2O. Natomiast w pracy [18] stwierdzono, że spadek prędkości detonacji przy dużych zawartościach pyłu aluminiowego jest spowodowany odbieraniem przez nadmiar metalu ciepła ze strefy reakcji chemicznej fali detonacyjnej. Badano również inne parametry wybuchowe amonali i stwierdzono, że maksymalna zdolność do wykonywania pracy wynosi 565 cm^3 [19], a minimalna średnica krytyczna 5 mm [16,18].

Sypkie mieszaniny wybuchowe używane w górnictwie krajowym są reprezentatywne dla skalnych, węglowych i powietrznych MW stosowanych w innych państwach. W tablicach 4.14÷4.16 przedstawiono składy, parametry detonacyjne i termochemiczne niektórych amonitów, karbonitów i metanitów produkowanych przez polskich wytwórców. Dane zestawiono na podstawie wyników badań Kopalni Doświadczalnej „Barbara" w Mikołowie [23].

4.2.2. Mieszaniny granulowane

Najbardziej typowymi przedstawicielami tej grupy MW są mieszaniny saletry amonowej z ciekłym paliwem, takim jak: olej wrzecionowy, napędowy, maszynowy lub opałowy, ropa naftowa itp. W górnictwie stosowane są pod różnymi nazwami: igdanit (Rosja), ANFO (USA, Wielka Brytania), ANC — Spengstoffe (Niemcy) i saletrol (Polska). Saletrole były już znane od lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia. Jednak ze względu na wprowadzenie w górnictwie wynalezionego w tym czasie dynamitu, materiały te nie znalazły praktycznego zastosowania. Dopiero w 1955 roku w Kanadzie i USA zaczęto masowo stosować saletrole w górnictwie, początkowo głównie do robót odkrywkowych, a następnie podziemnych.

Tablica 4.14a

Składy i parametry detonacyjne amonitów

Składnik lub parametr	Amonity							
	0	1H	15GH3	18H2	32H	34M	37	39
	Skład [% mas.]							
Azotan amonu	94,5	90,0	83,75	83,0	87,0	83,0	56,0	87,0
Nitrogliceryna				1,0				
Nitroglikol			4,0	4,0				
Trotyl						7,0	40,0	
Dinitrotoluen				3,0		2,0		10,0
Mączka drzewna				3,0		1,0		
Olej napędowy								1,0
Kandelina	5,5							
Mączka paździerzowa		8,0	4,0		3,0		2,0	
Gacz barisolowy			1,25					
Pył grafitowy					1,0			
Ziemie bielące					5,0			
Pył aluminiowy		2,0	7,0	5,0	4,0	7,0	2,0	2,0
Guar gum				0,5				
Stearynian wapnia				0,5				
Gęstość [g/cm³]	1,06	0,97	1,15	1,10	1,07	1,12	1,17	0,99
Bilans tlenowy [%]	–0,12	–1,29	+0,61	+2,31	+0,55	+1,36	–23,11	–
Zdolność do wykonywania pracy [cm³]	206	296	384	393	270	399	357	221
Średnica krytyczna [mm]	40	25	–	10	45	–	–	–
Prędkość detonacji [m/s] w ładunkach o średnicy [mm]	2343 40	3119 60	3046 36	2688 32	2514 50	2716 36	4420 90	1938 80
Przenoszenie detonacji [cm]	–	–	7	5	–	3	10	–

Tablica 4.14b

Składy i parametry detonacyjne amonitów

Składnik lub parametr	Amonity							
	45H	49H	53	54H	55H	56	60	61H
	Skład [% mas.]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Azotan amonu	84,8	53,0	80,98	81,45	80,4	56,1	83,0	80,38
Azotan sodu						20,0		
Nitrogliceryna			1,2	3,6	1,2			3,6
Nitroglikol	7,75		4,8	2,4	4,8			2,4
Nitroceluloza	0,25							
Trotyl		40			8,0	12,0	11,0	10,0
Dinitrotoluen			2,5	2,5			6,0	
Mączka paździerzowa	4,2	3,0						
Mączka drzewna			4,5	2,7	4,5	2,4		2,5
Gacz barisolowy	2,9			0,5				
Węglowodory stałe		1,0						
Glikol etylenowy						1,5		
Pył aluminiowy		2,0	6,0	6,0		7,0		
Barwnik			0,02	0,05				0,02
Mikrosfery szklane						1,0		
Tlenek żelaza	0,1							
Glikocel		1,0						
Guar gum				0,8	0,8			0,8
Stearynian wapnia					0,3			0,3

cd. tab. 14b

	1	2	3	4	5	6	7	8
Gęstość [g/cm3]	1,05	1,00	1,08	1,11	1,04	1,01	0,97	0,85
Bilans tlenowy [%]	+0,37	–29,70	+1,09	+1,41	+1,51	–2,91	–	–
Zdolność do wykonywania pracy [cm 3]	296	339	384	392	348	331	253	350
Średnica krytyczna [mm]	18	15	15	13	10	25	–	–
Prędkość detonacji [m/s]	2925*	3991***	3174*	3256*	2631*	2339***	1314**	3300*
Przenoszenie detonacji [cm]	13	3	10	5	6	–	–	–

*ładunek o średnicy 36 mm; **ładunek o średnicy 40 mm; ***ładunek o średnicy 80 mm

Tablica 4.15

Skład i parametry detonacyjne karbonitów

Składnik lub parametr	Karbonity					
	1H	D7G	D8G2	D10H	D11H	D12H
	Skład [% mas.]					
Azotan amonu	76,0	74,98	76,5	77,0	81,8	80,8
Nitrogliceryna	3,0	3,0				
Nitroglikol	2,0	2,0	4,0	6,0	3,0	4,0
Nitroceluloza					0,2	0,2
Dinitrotoluen	4,0	6,0	5,0			
Mączka drzewna	3,5	4,0				
Mączka paździerzowa			4,0	5,0	5,0	5,0
Chlorek sodu	10,0	10,0	10,5	10,0	8,0	8,0
Guar gum	1,0					
Stearynian wapnia	0,5					
Środki hydrofobizujące				2,0	2,0	2,0
Barwnik		0,02				
Gęstość [g/cm^3]	1,18	1,04	0,96	1,02	1,07	0,99
Bilans tlenowy [%]	+2,81	+2,03	+3,40	+0,75	+1,64	+1,44
Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]	281	281	279	273	261	281
Średnica krytyczna [mm]	15	15			15	15
Prędkość detonacji [m/s] w ładunkach o średnicy 36 mm	2385	2622	2570	2458	2493	2000
Przenoszenie detonacji [cm]	5	5	6	5	4	3

Głównym powodem przejścia od materiałów sypkich i dynamitów na materiały typu saletroli były ich zalety:

- tanie i łatwo dostępne składniki;
- duże bezpieczeństwo w czasie produkcji i eksploatacji związane z ich małą wrażliwością na bodźce mechaniczne i cieplne;
- możliwość przygotowania na miejscu stosowania i mechanizacji procesu napełniania otworów.

Przeprowadzone badania przemysłowe w warunkach podziemnych wykazały dodatkowe zalety, jak:

- bardziej równomierne kruszenie górotworu, ze zwiększoną wydajnością średnich frakcji urobku;
- obniżenie rozpylenia wydobywanego urobku, a przez to zmniejszenie jego strat i zapylenia atmosfery kopalnianej po wybuchu;
- pełne wykorzystanie otworów strzałowych.

Tablica 4.16

Składy i parametry detonacyjne metanitów

Składnik lub parametr	Metanity				Metanity specjalne	
	1	D6G2	D8GH2	D12H	1H	2H
	Skład [% mas.]					
Azotan amonu	65,0	66,0	65,99	63,40	63,0	60,48
Nitrogliceryna	3,6		1,0	0,8		6,0
Nitroglikol	2,4	3,0	4,0	3,2	5,0	4,0
Trotyl		3,5				
Dinitrotoluen	4,0		3,0	3,0		1,0
Mączka drzewna	3,0		2,5	2,0	4,5	1,3
Mączka paździerzowa		3,5				
Nitroceluloza					0,2	
Glikol				0,1		
Chlorek sodu	22,0	24,0	22,0	26,0	25,0	27,0
Guar gum			1,0	1,0		1,0
Stearynian wapnia			0,5	0,5		0,2
Środek hydrofobizujący					1,5	
Barwnik			0,01			0,02
Środek buforujący					0,8	
Gęstość [g/cm^3]	1,29	0,98	1,09	1,00	1,10	1,12
Bilans tlenowy [%]	+3,92	+5,20	+3,45			+3,95
Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]	223	204	228	209	223	194
Średnica krytyczna [mm]					13	15
Prędkość detonacji [m/s]	2429	2061	2294	2168	2380	2201
Przenoszenie detonacji [cm]	10	3	4		6	5

Saletrole posiadają jednak również szereg istotnych wad:

- są mieszaninami niewodoodpornymi, pod wpływem wody > 5% mas. tracą zdolność do detonacji i dlatego nie można ich stosować w otworach zawodnionych;
- mają niedostateczną stabilność fizyczną, przy długich otworach pionowych faza ciekła przemieszcza się w dolne warstwy ładunku;
- niskie parametry detonacyjne (ciśnienie wybuchu) zawężają zakres ich zastosowania do złóż małozwięzłych.

W celu zwiększenia wodoodporności saletroli prowadzono szereg badań. W Związku Radzieckim zamiast części ciekłego paliwa dodawano stałe produkty naftowe o niskiej temperaturze topnienia, posiadające własności hydrofobowe. W ten sposób spreparowany materiał ładowano pneumatycznie do otworów strzałowych uzyskując wysoką gęstość saletrolu, utrudniającą penetrację wody. Jednak w miarę upływu czasu woda wypełniała przestrzeń pomiędzy granulkami flegmatyzując MW, przez co w wielu przypadkach stwierdzono brak lub niepełną detonację. W innych rozwiązaniach elaborowano saletrol do polietylenowych otoczek. Jednak operacja ta w znacznym stopniu zwiększała koszt prac strzałowych, jednocześnie nie zapewniając wodoodporności z powodu małej wytrzymałości stosowanych tworzyw.

Dla podwyższenia fizycznej stabilności saletroli w wielu państwach zaczęto stosować mikroporowatą saletrę amonową. Charakteryzuje się ona podwyższoną zdolnością do chłonięcia ciekłego paliwa. Fizyczna stabilność może być również podwyższona poprzez zastosowanie składników palnych o wyższej lepkości, ewentualnie wskutek pokrycia powierzchni granulek saletry nasyconych fazą ciekłą, rozdrobnionymi stałymi paliwami.

Zdolność saletry amonowej do adsorpcji ciekłego paliwa jest jednym z podstawowych czynników decydujących o stabilności fizycznej, zdolności do detonacji i parametrach wybuchowych saletroli. Chłonność saletry zależy od porowatości i zawartości wody oraz od właściwości fizykochemicznych ciekłego składnika palnego. Szczególnie silna jest zależność pomiędzy chłonnością i wilgotnością dla saletry porowatej (tablica 4.17).

Tablica 4.17

Zależność zdolności chłonięcia oleju od stopnia zawilgocenia saletry amonowej [3]

Typ saletry amonowej	Granulowana			Porowata			
Wilgotność [% mas.]	0,73	1,08	1,66	0,13	0,40	1,00	1,40
Zawartość oleju pochłoniętego przez saletrę amonową [% mas.]	9,55	7,18	4,68	15,80	15,46	14,20	12,08

Stopień porowatości saletry amonowej ma również wpływ na charakterystyki detonacyjne saletroli. Saletrole zawierające nieporowatą saletrę amonową mają średnicę krytyczną 120÷160 mm, a porowatą 16÷100 mm. W warunkach kopalnianych (średnica otworu strzałowego 150 mm) prędkość detonacji saletroli wynosi 3800÷4500m/s, natomiast krytyczna prędkość detonacji — 1500÷1700 m/s w zależności od własności saletry i chemicznego składu mieszaniny.

W celu podwyższenia charakterystyk energetycznych saletroli, dodawany jest pył aluminiowy. Dodatek 4÷8% mas. pyłu aluminiowego, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości składnika palnego zapewniającym zerowy bilans tlenowy powoduje podwyższenie ciepła wybuchu o 20÷40%.

Drugą odmianą granulowanych mieszanin wybuchowych stosowanych w polskim górnictwie są saletrolity. Są to modyfikacje saletroli, w których część lub całość ciekłego składnika palnego zastępowano stałymi niewybuchowymi substancjami palnymi oraz trotylem. Składy oraz parametry detonacyjne saletroli i saletrolitów dopuszczonych do stosowania w polskich zakładach górniczych zestawiono w tablicy 4.18.

Tablica 4.18

Składy i parametry detonacyjne saletroli i saletrolitów

Składnik lub parametr	Saletrole					Saletrolity	
	A	1	2	3	4	A2	C
	Skład [% mas.]						
Azotan amonu	94,5	94,5	95,0	94,79	93,36	85,0	85,0
Trotyl						9,0	9,0
Pył grafitowy							1,5
Olej palny			5,0				
Olej maszynowy	5,5			5,2	4,6	0,8	
Olej napędowy		5,5					
Kandelina						1,2	
Gacz barisolowy							2,0
Pył aluminiowy					2,0	4,0	2,5
Barwnik				0,01	0,04		
Gęstość [g/cm^3]	0,90	0,95	0,90	0,90	0,88	0,95	1,01
Bilans tlenowy [%]	–0,12	–0,12	+1,73			–0,06	+1,19
Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]	207	230	198	292	322	160	246
Średnica krytyczna [mm]	80	60	50	80	50	90	45
Prędkość detonacji [m/s] w ładunku o średnicy [mm]	3563 90	1540 70	2000 70		1540 70		3149 50

Granulowane mieszaniny wybuchowe wytwarzane są w zakładach chemicznych, ewentualnie w miejscu stosowania. Na terenie zakładów górniczych mieszanie składników wykonuje się ręcznie lub w specjalnych samojezdnych urządzeniach, które jednocześnie służą do ich mechanicznego lub pneumatycznego załadunku.

4.2.3. Mieszaniny plastyczne

Plastycznymi mieszaninami wybuchowymi stosowanymi w górnictwie są dynamity. Charakteryzują się zawartością nitroestrów (nitrogliceryna, nitroglikol) powyżej 10% mas. Pierwszymi dynamitami były mieszaniny nitrogliceryny z węglanem magnezu (W. F. Pietruszewski — 1864 r.) i ziemi okrzemkowej (A. Nobel — 1867 r.). Ziemia okrzemkowa nadawała kompozycji odpowiednią postać reologiczną, jednak jej duża zawartość (25% mas.) bardzo obniżała parametry termochemiczne i detonacyjne mieszaniny wybuchowej. Dlatego też A. Nobel w kolejnych wersjach dynamitów zamienił ziemię okrzemkową stechiometryczną, w aspekcie bilansu tlenowego, mieszaniną azotanu sodu i materiałów celulozowych. Zastosowana mieszanina miała mniejsze zdolności adsorpcyjne niż ziemia okrzemkowa, a dynamit zawierał tylko 60% mas. nitrogliceryny. Jednak miał on wyższe parametry energetyczne niż dynamit okrzemkowy.

Kolejnym etapem rozwoju dynamitów było zastosowanie w nich opracowanej w 1878 r. przez A. Nobla żelatyny wybuchowej (nitrogliceryna - nitroceluloza 92/8). Innym udoskonaleniem dynamitów było wprowadzenie przez C. J. Ohlssona i J. H. Norrbina azotanu amonu. Również A. Nobel zaczął dodawać do dynamitów azotan amonu.

Dynamity mają bardzo dużą wrażliwość na bodźce mechaniczne, szczególnie w niskich (<8°C) temperaturach, kiedy nitrogliceryna występuje w postaci stałej. W celu obniżenia tego parametru w niektórych odmianach dynamitów, nitroglicerynę częściowo lub w całości zastępowano nitroglikolem, który ma niższą temperaturę krzepnięcia. Wadą nitroglikolu jest wyższa prężność par niż nitrogliceryny. Powoduje to podczas załadunku otworów strzałowych intensywną migrację nitroglikolu do górotworu. Wskutek tego obniżają się parametry energetyczne dynamitu oraz występuje szkodliwe oddziaływanie nitroglikolu na górników podczas wybierania urobku.

Oprócz nitroestrów i azotanu amonu obecnie w poszczególnych recepturach dynamitów stosuje się różnego rodzaju substancje modyfikujące ich własności fizyczne i wybuchowe. Są to analogiczne substancje jakie stosuje się w amonitach uczulanych nitroestrami. Składy i parametry detonacyjne dynamitów aktualnie produkowanych w Polsce przedstawiono w tablicy 4.19.

Tablica 4.19

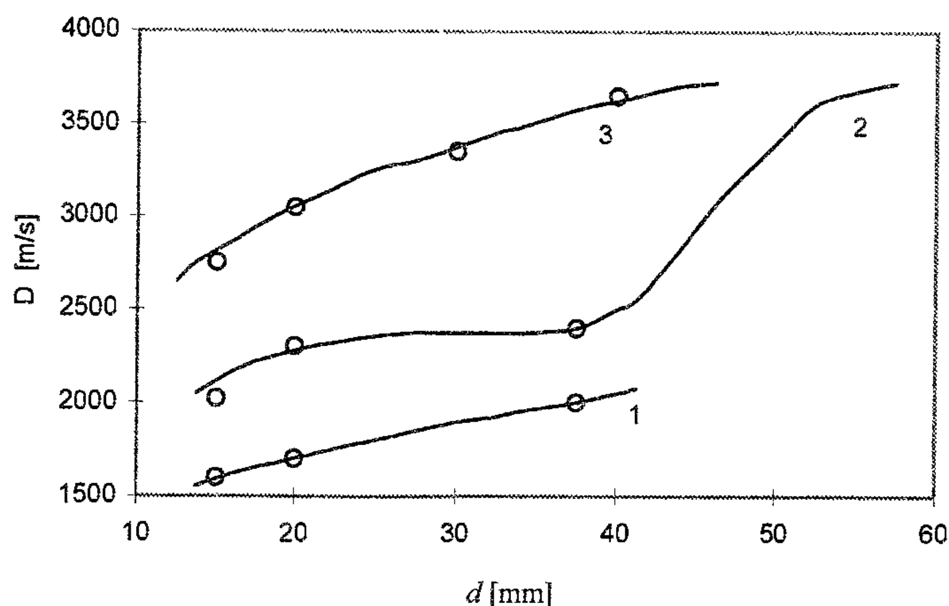
Skład i parametry detonacyjne dynamitów

Składniki lub parametr	Dynamity								
	1G6	3G4H	2G4H	10G5H	12G5H	13G5	14G5	15G5	16G5H
	Skład [% mas.]								
Azotan amonu	73,1	60,0	57,0	60,0	58,5	67,9	71,29	53,8	58,0
Azotan sodu	4,0	2,0		2,0	6,0			10,0	4,0
Nitrogliceryna	7,8	18,6	20,4	15,0	5,0	15,0	13,2	16,8	16,2
Nitroglikol	5,2	12,4	13,6	10,0	20,0	10,0	8,8	11,2	10,8
Nitroceluloza	0,3	1,5	1,6	0,8	1,0	0,8	0,7	0,7	0,9
Trotyl	3,0							3,0	
Dinitrotoluen	5,0			5,0	4,0	5,0	3,5	3,0	5,0
Mączka drzewna	1,0	1,0	2,3	0,6	1,0	1,0	2,5	1,2	0,6
Olej			0,5						
Parafina						0,2			
Gacz barisolowy					1,0				
Guar gum	0,6	1,0	1,0	1,0					0,5
Stearynian wapnia			0,5	0,5					
Dekstryna		0,5			0,4				
Glikocel									1,0
Siarczan baru		3,0	3,0	5,0	3,0				3,0
Tlenek żelaza					0,1	0,1			
Centralit								0,2	
Barwnik			0,1	0,1			0,01	0,1	
Gęstość [g/cm^3]	1,36	1,46	1,41	1,51	1,46	1,56	1,43	1,48	1,45
Bilans tlenowy [%]	+6,50		+4,98	+4,05	+4,65	+5,87	+6,61	+7,81	
Zdolność do wykonywania pracy [cm^3]	312	360	338	348	309	350	349	343	370
Prędkość detonacji [m/s]*	2645	2244	3573	2304	2381	2290	2587		2204
Przenoszenie detonacji [cm]	5	8	14	9	5	3	7	3	9

*w ładunkach o średnicy 32 mm

Produkcja dynamitów polega na wymieszaniu składników. Mieszanie komponentów odbywa się w dwóch etapach. W pierwszym przygotowuje się roztwór nitrocelulozy koloidalnej w nitroestrach, do którego następnie dodawane są wcześniej rozdrobnione i wysuszone pozostałe składniki. Do końcowej homogenizacji dynamitu używa się ugniatarek pionowych lub typu Wernera - Pfleiderera, szeroko stosowanych do wyrobu prochu bezdymnego. Ugniatarki pionowe mają tę zaletę, że są bezpieczniejsze w stosowaniu. Przy dłuższym składowaniu lub wskutek wad produkcyjnych z dynamitów może wydzielać się czysta nitrogliceryna w postaci kropelek widocznych na powierzchni ładunku MW. Zjawisko to nazywa się wypacaniem nitrogliceryny. W tym stanie dynamity stają się niebezpieczne i nie powinny być stosowane.

Dynamitem o maksymalnych parametrach detonacyjnych jest żelatyna wybuchowa, której maksymalna prędkość detonacji wynosi 7890 m/s. Zmniejszenie zawartości nitroestrów w dynamitach powoduje spadek ich parametrów termochemicznych i detonacyjnych. Cechą charakterystyczną dynamitów jest fakt, że mogą one detonować z dwoma prędkościami. Na prędkość detonacji dynamitów ma wpływ intensywność inicjatora. Mimo że są to materiały wybuchowe wrażliwe wymagają one w istocie intensywnego inicjatora [25]. Dokładne badania wpływu średnicy ładunku na prędkość detonacji dynamitów przeprowadzono w pracy [25].



Rys. 4.4. Zależność prędkości detonacji mieszanin nitrogliceryna - azotan amonu 20/80 od średnicy ładunku, rozdrobnienie azotanu amonu: 1 — 0,6÷1 mm; 2 — 0,16÷0,32 mm; 3 — 0,1÷0,16 mm [25]

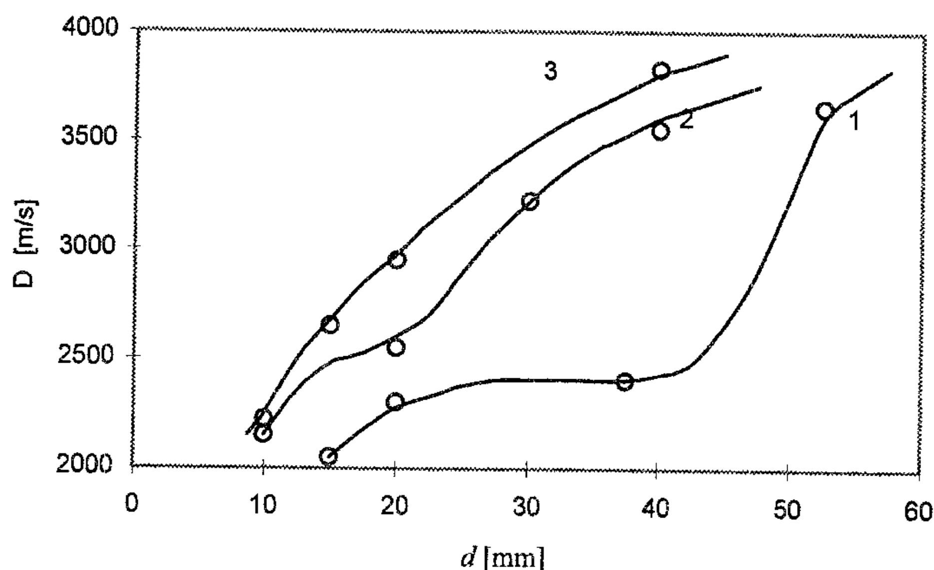
Tablica 4.20

Składy i parametry detonacyjne barbarytów

Składnik lub parametr	Barbaryty				
	1H	2	N1	N2	3H
Skład [% mas.]					
Azotan amonu	34,0	34,5	44,5	36,09	36,0
Azotan sodu		4,5			5,0
Nitrogliceryna	13,2	16,2	4,2	12,6	16,2
Nitroglikol	8,8	10,8	16,8	8,4	10,8
Nitroceluloza	0,4	1,0	0,4	0,4	1,0
Dinitrotoluen	2,5		4,0	2,5	
Chlorek sodu	40,0	31,0	30,0	40,0	29,0
Siarczan baru		1,5			1,0
Guar gum	1,0				
Glikocel					0,5
Centralit		0,5			0,5
Barwnik	0,1		0,1	0,01	
Gęstość [g/cm³]	1,48	1,50	1,44	1,44	1,44
Bilans tlenowy [%]	+3,12	+8,00	+4,33	+4,64	
Zdolność do wykonywania pracy [cm ³]	192	204	186	184	213
Wrażliwość na inicjał [g MW inicjującego]					0,15
Średnica krytyczna [mm]	15	15			
Prędkość detonacji w ładunku 32 mm [m/s]	2420	3030	2143	2192	2215
Przenoszenie detonacji [cm]	8	9	5	4	

Jako modelowe MW stosowano mieszaniny zawierające nitroglicerynę - azotan amonu 20/80, nitroglicerynę - azotan amonu - trotyl 19/76/5 i nitroglicerynę - azotan amonu - kwas winowy 19/76/5, zmieniając stopień rozdrobnienia saletry. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 4.4 i 4.5.

Na podstawie uzyskanych wyników autorzy pracy [25] uważają, że występują różne mechanizmy rozkładu nitrogliceryny przy prędkościach detonacji większych i mniejszych od 2500 m/s. W fali detonacyjnej najpierw rozkłada się nitrogliceryna, natomiast stopień udziału saletry amonowej zależy od jej zawartości, stopnia rozdrobnienia, obecności składnika palnego i średnicy ładunku. Jeżeli prędkość detonacji wskutek egzotermicznej reakcji azotanu amonu i składników palnych jest powyżej 2500 m/s, wówczas nie występuje dolny reżim przemiany wybuchowej.



Rys. 4.5. Zależność prędkości detonacji mieszanin nitrogliceryny [25] z różnymi dodatkami o rozdrobnieniu 0,16÷0,32 mm: 1 — azotan amonu 80% mas.; 2 — azotan amonu 78% mas. kwas winowy 5% mas.; 3 — azotan amonu 76% mas., trotyl 5% mas. [25]

Modyfikacją dynamitów stosowaną w warunkach zagrożenia wybuchem pyłu węglowego są barbaryty. Różnią się od dynamitów tym, że zawierają sól chłodzącą, a poza tym jakościowy skład tych mieszanin wybuchowych jest podobny. Składy i parametry detonacyjne barbarytów stosowanych w krajowym górnictwie ilustruje tablica 4.20.

4.2.4. Materiały wybuchowe zawiesinowe

Kierunek rozwoju przemysłowych materiałów wybuchowych uzależniony jest od wielu czynników, ale jednym z ważniejszych, obok spraw związanych z bezpieczeństwem, jest czynnik ekonomiczny. Dlatego też wydaje się oczywiste, dlaczego w drugiej połowie lat pięćdziesiątych, gdy zbliżał się moment przeterminowania wojennych zapasów amunicji, rozpoczęto prace nad zastosowaniem zawartych w niej materiałów wybuchowych w górnictwie. Jednym z efektów tych badań było opracowanie pierwszych wersji materiałów wybuchowych zawiesinowych. Ich twórcami byli pracownicy IRECO Chemicals M. A. Cook i H. E. Farnam [26].

Materiały wybuchowe zawiesinowe w trakcie dotychczasowego okresu stosowania przeszły kilka etapów rozwoju. Początkowo były uczulane trotylem, prochem bezdymnym i innymi wysokoenergetycznymi materiałami wybuchowymi. Przedstawicielami tej grupy MWZ są np. szwedzkie reolity i kanadyjskie hydromeksy. Głównie znalazły zastosowanie w długich otwo-

rach strzałowych, ponieważ ich zdolność do detonacji rośnie wraz z gęstością początkową ładunku. Były również wykorzystywane w pracach wykonywanych na dużych głębokościach na dnie zbiorników wodnych.

W drugim etapie zaczęto stosować MWZ uczulane pyłem aluminiowym o wysokim stopniu rozdrobnienia (iregele i iremity produkcji firmy IRECO Chemicals, niemieckie hablastity czy szwedzkie kimity) lub azotanem monometyloaminy (tovexy wytwarzane przez amerykańską firmę du Pont de Nemours). Aktualnie MWZ zawierające w swoich składach duże (do 30% mas.) ilości pyłu aluminiowego i trotylu są najwyżej energetycznymi MW stosowanymi w przemyśle.

W ostatnim etapie rozwoju MWZ zaczęto stosować mieszaniny nie zawierające aluminium czy trotyl ale uczulane tylko składnikami palnymi (produkty pochodzące z przerobu ropy naftowej). Składniki palne wnikają w porowate granulki saletry amonowej, która tworzy fazę stałą suspensji, ewentualnie są emulgowane w wodnym roztworze azotanu amonu tworząc emulsję typu olej w wodzie. Głównym producentem tego typu MWZ jest firma IRECO Chemicals.

Według klasyfikacji wprowadzonej przez M. A. Cooka [27] pierwszy rodzaj MWZ zaliczany jest do grupy „*slurry explosives*" (SE), natomiast dwa pozostałe do grupy „*slurry blasting agent*" (SBA). W literaturze rosyjskojęzycznej nie stosuje się takiego podziału. Materiały należące do obydwu grup W. B. Joffe i B. A. Mienszikow [28] nazwali ogólnie „*wodonapolniennymi wzrywczatymi wieszczestwami*" (WWW), a ostatnio [29] nazwa ta została zmodyfikowana poprzez zmianę pierwszego członu na „*wodosodierżaszczyje*". W Polsce przyjęto w literaturze naukowo-technicznej ogólną nazwę „*materiały wybuchowe zawiesinowe*" (MWZ) [30÷36].

4.2.4.1. Składniki i technologia otrzymywania MWZ

Podstawowymi składnikami materiałów wybuchowych zawiesinowych są utleniacze, paliwa, zagęstniki oraz środki pomocnicze i modyfikujące własności fizykochemiczne, detonacyjne i użytkowe MWZ.

Analogicznie jak w materiałach wybuchowych sypkich jako utleniacze stosuje się: azotany, nadchlorany i chlorany amonu, metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych. O zastosowaniu danego utleniacza nieorganicznego w MWZ decydują następujące czynniki:

- procentowa zawartość aktywnego tlenu w cząsteczce;
- rozpuszczalność w wodzie;
- zdolność do wybuchowej przemiany;
- dostępność i niska cena.

Trzy ostatnie czynniki zdecydowały, że pomimo stosunkowo niskiej zawartości aktywnego tlenu w molekule azotanu amonu, stał on się najczęściej używanym utleniaczem. Stosuje się go zazwyczaj w mieszaninie z azotanem sodu lub/i azotanem wapnia. Jednak zawartość w MWZ azotanów sodu i wapnia jest w większości przypadków wielokrotnie mniejsza niż saletry amonowej. Azotany sodu i wapnia dodawane są w celu zwiększenia ilości fazy ciekłej oraz bilansu tlenowego MWZ. Ponadto, sporadycznie stosuje się azotan potasu oraz chlorany i nadchlorany charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Całkowita zawartość nieorganicznych utleniaczy zmienia się w bardzo szerokim zakresie 30÷80% mas. Natomiast optymalna zawartość uzależniona jest od rodzaju MWZ. W przypadku MWZ uczulanych wysokoenergetycznymi materiałami najbardziej korzystna zawartość wynosi około 50% mas., a w MWZ nie zawierających wybuchowych komponentów mają w swoich optymalnych składach około 70% mas. utleniaczy.

Składniki palne stosowane w MWZ można klasyfikować według różnych systemów. Podstawowymi kryteriami są ich własności fizykochemiczne i wybuchowe oraz wynikająca z nich rola w procesie detonacji MWZ. Z punktu widzenia zdolności składników palnych do samodzielnej detonacji można je podzielić na wybuchowe i niewybuchowe. Jako składniki wybuchowe używane są zazwyczaj: trotyl, heksogen, tetryl, pentryt, nitroceluloza, nitroskrobia, ich mieszaniny, prochy bezdymne itp., a niewybuchowe: aluminium, siarka, magnez, żelazokrzem, żelazofosfor, gilzonit, różne gatunki węgla. W aspekcie rozpuszczalności w wodzie składniki palne dzielimy na łatwo, trudno i nierozpuszczalne w wodzie. Do nierozpuszczalnych należą wszystkie wymienione powyżej, a do trudno rozpuszczalnych: tiomocznik, łatwo rozpuszczalnych: mocznik, urotropina, sacharoza, laktoza, maltoza, sorbit, mannit itp. Składniki palne można również podzielić pod kątem stanu skupienia na stałe i ciekłe. Stałymi komponentami mogą być wszystkie substancje wymienione dotychczas, a ciekłymi glikole etylenowy i propylenowy czy też formamid. Zawartość składników palnych w MWZ może się zmieniać od kilkunastu do około 30% mas.

Nieodłącznym składnikiem wszystkich zawiesinowych materiałów wybuchowych stosowanych w przemyśle górniczym jest woda. Jej zawartość w materiale uzależniona jest od rozpuszczalności pozostałych składników oraz od zakładanej konsystencji finalnego produktu. Nie można definitywnie określić jaka jest minimalna ilość wody w wybuchowej mieszaninie, przy której jest ona już MWZ a nie MW zawierającym wodę. Na podstawie przeglądu literatury patentowej można stwierdzić, że ilość wody może się zmieniać w zakresie 5÷25% mas.

Trójskładnikowa mieszanina utleniacz, paliwo, woda jest już teoretycznie materiałem wybuchowym zawiesinowym. Jednak ze względu na bardzo zróżnicowane gęstości poszczególnych komponentów jest układem makroskopowo niejednorodnym. Dlatego też aby zapewnić odpowiedni stopień homogenizacji mieszaniny dodawane są zagęstniki. Zagęstnikami są związki wielkocząsteczkowe takie jak: guar gum, skrobia, poliakryloamid oraz sól sodowa lub potasowa karboksymetylocelulozy. Najczęściej stosowanym zagęstnikiem jest guar gum. Molekuła guar gumu zbudowana jest z dużej liczby powtarzających się jednostek — jednej D-galaktozy i dwóch D-mannoz. Jest ona bardzo rozgałęziona, a jej wszystkie boczne łańcuchy zakończone są przez resztę D-galaktozy [37]. Techniczny guar gum otrzymywany jest z nasion roślin o nazwie gowar (Cyanopsis tetragonoloba psoraliocles) przez wyługowanie z warstwy znajdującej się bezpośrednio pod łupiną [38].

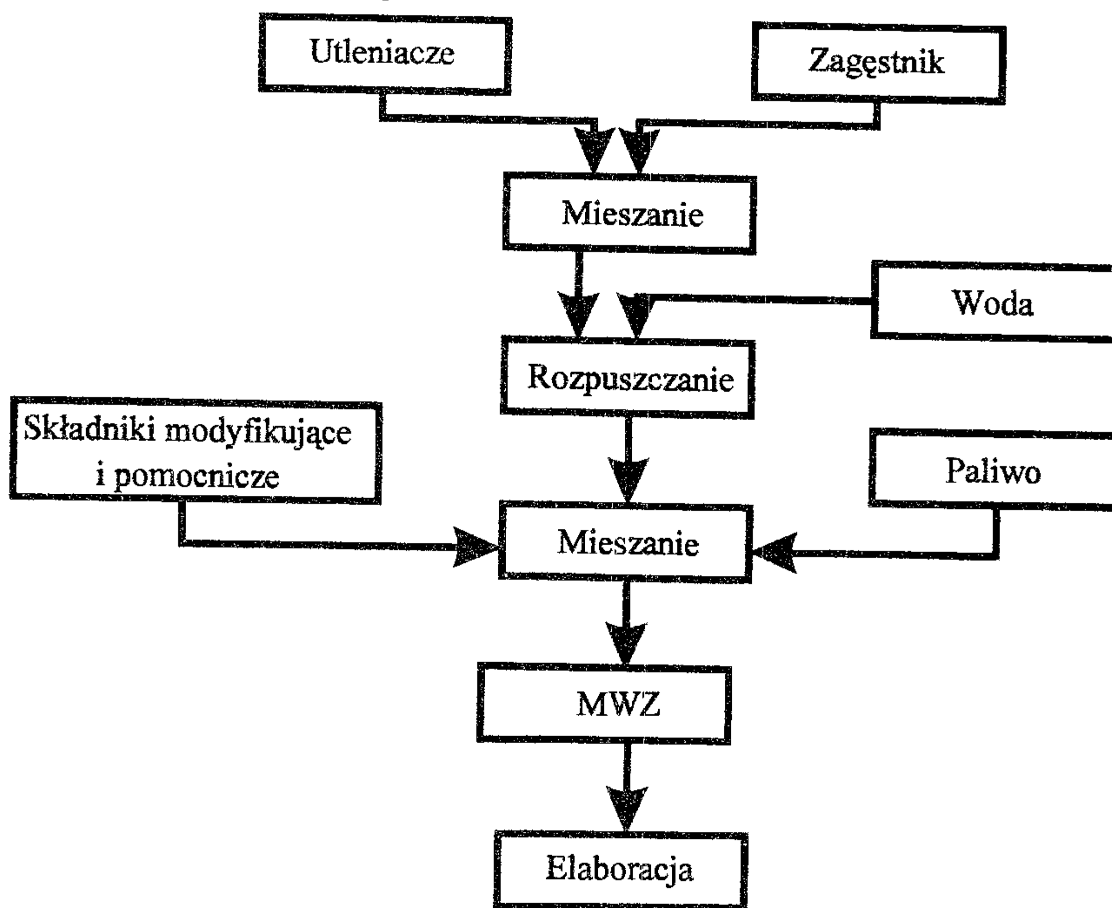
Stosowanie guar gumu oraz wcześniej wymienionych zagęstników powoduje, że MWZ charakteryzują się wysoką lepkością zapewniającą w określonym czasie fizyczną stabilność a jednocześnie posiadają właściwości lejne. Podwyższenie stabilności można uzyskać poprzez usieciowanie substancji makrocząsteczkowej. W wyniku tego procesu powstaje żel, w którym migracja stałych cząsteczek jest bardzo utrudniona. Jako substancje sieciujące stosowane są między innymi chromiany, dichromiany, borany, antymoniany, piroantymoniany sodu, potasu lub amonu, sole nieorganiczne tytanu. O ile zawartość zagęstników w MWZ wynosi 0,3÷3% mas., to substancji sieciującej stosuje się w granicach 0,01÷0,1% mas. Dodatek większych ilości powoduje niekorzystne zjawiska, jak np. synerezę. W celu opóźnienia procesu żelowania dodawane są cytryniany, szczawiany, winiany, sorbit, mannit w ilościach 0,002÷0,1% mas.

Zawiesinowe materiały wybuchowe, w zależności od typu, sensybilizowane są wysokoenergetycznymi materiałami wybuchowymi (MWZ-1) lub poprzez zaokludowanie w nich mikropęcherzyków gazu (MWZ-2). Aerację MWZ można zrealizować metodą mechaniczną lub chemiczną. W metodzie mechanicznej wtrącenia gazowe uzyskuje się w wyniku umiejętnej homogenizacji zaprawy (zagęszczona mieszanina nasyconego roztworu i nierozpuszczonych ziaren utleniaczy) z substancjami zawierającymi dzięki specyficznej strukturze gaz. Gaz może znajdować się wewnątrz substancji napowietrzającej (korek, balsa, mikrobalony szklane lub polimeryczne), ewentualnie może być wprowadzony do zaprawy dzięki bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej dodatku (aluminium płatkowane, siarka lub węgiel o wysokim stopniu rozdrobnienia). Zawartość w MWZ mechanicznie napowietrzających substancji wynosi od kilku do kilkunastu procent masowych. Natomiast w meto-

dzie chemicznej stosowane są związki, które po dodaniu do MWZ reagują generując produkty gazowe. Najbardziej popularną substancją napowietrzającą chemicznie jest azotyn sodu reagujący w wodnym roztworze z azotanem amonu lub mocznikiem.

Obok trwałości fizycznej jest również bardzo istotna stabilność chemiczna MWZ. Szczególnie nietrwałymi chemicznie mogą być zawiesinowe materiały wybuchowe uczulane pyłem aluminiowym płatkowanym (MWZ-Al). W celu zapobieżenia reakcji glinu z wodą dodaje się niewielkie ilości (0,2 ÷ 1% mas.) stabilizatorów, którymi mogą być np. $(NH_4)_3PO_4$, NaH_2PO_4, K_2HPO_4 itp.

Technologia wytwarzania materiałów wybuchowych zawiesinowych jest nieskomplikowana. Schemat jednego z możliwych wariantów produkcji MWZ przedstawiono na rys. 4.6.



Rys. 4.6. Schemat technologii otrzymywania MWZ

W pierwszej fazie produkcji mieszany jest utleniacz (utleniacze) ze środkiem zagęszczającym. Uzyskana kompozycja dozowana jest do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz wodny, w którym znajduje się odpowiednia ilość wody. W trakcie mieszania następuje rozpuszczenie części

utleniacza i hydratacja zagęstnika. Ujemne ciepło rozpuszczania utleniacza jest kompensowane przez przeponowe ogrzewanie i po homogenizacji zaprawa ma temperaturę około 20°C. Następnie do zaprawy są dodawane paliwa oraz składniki modyfikujące i pomocnicze. Po uzyskaniu odpowiedniego stopnia jednorodności MWZ jest elaborowany do polietylenowych rękawów lub hoboków. Analogicznie jak w innych technologiach chemicznych, proces otrzymywania MWZ może być prowadzony w sposób periodyczny lub ciągły.

4.2.4.2. Własności fizykochemiczne i detonacyjne MWZ

Materiały wybuchowe zawiesinowe są heterogenicznymi, trójfazowymi, wieloskładnikowymi mieszaninami. Każdy składnik czy też faza odgrywa bardzo ważną rolę w zjawiskach fizycznych i reakcjach chemicznych zachodzących podczas procesu detonacji MWZ. Występuje wyraźne sprzężenie pomiędzy własnościami fizykochemicznymi i parametrami detonacyjnymi MWZ. Dlatego też, aby głębiej wniknąć w fizykę i chemizm wybuchowych przemian MWZ, należy dokładnie przeanalizować obie grupy własności i ewentualne korelacje pomiędzy nimi.

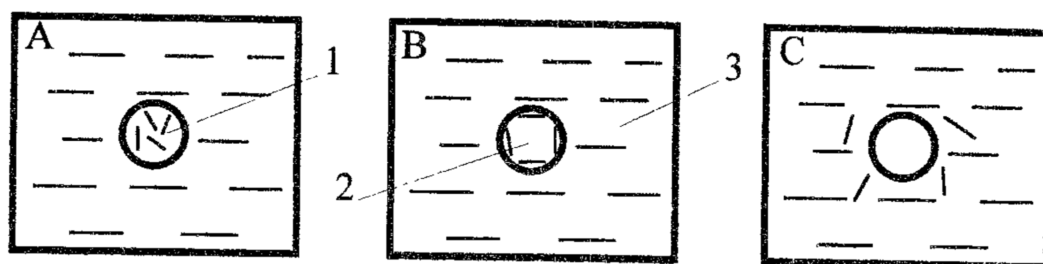
Struktura

We wszystkich typach zawiesinowych materiałów wybuchowych fazę ciągłą stanowi nasycony wodny roztwór utleniacza, w niektórych przypadkach zawierający rozpuszczone paliwo. Natomiast faza rozproszona jest uformowana z ziaren nierozpuszczonych utleniaczy, cząstek stałego paliwa i środków napowietrzających wraz z zaokludowanym gazem. Zawartość fazy ciągłej jest uwarunkowana ilością wody wprowadzonej do MWZ i rozpuszczalnością nieorganicznych utleniaczy oraz organicznych paliw. Gęstość fazy ciągłej zależy od typu utleniacza. Najniższa jest w przypadku stosowania wyłącznie saletry amonowej, a jej podwyższenie powoduje dodatek azotanu sodu lub wapnia. Pomiędzy fazami ciągłymi obydwu typów MWZ występują niewielkie różnice i mogą być stosowane na przemian.

Natomiast istotne różnice występują w strukturze fazy rozproszonej. Najbardziej ewidentnie można to zilustrować porównując przedstawicieli obu grup MWZ, pierwszej — MWZ uczulany trotylem granulowanym (MWZ-TNT) i drugiej — MWZ zawierający pył aluminiowy płatkowany (MWZ-Al). MWZ-TNT praktycznie nie zawierają fazy gazowej. Ponieważ występuje jeden wariant wzajemnego usytuowania faz ich struktura jest nieskomplikowana. Odmienną sytuację można stwierdzić w przypadku MWZ-Al. Trójfazowość układu stwarza możliwość występowania kilku wariantów usytuowania fazy ciekłej (nasycony roztwór utleniaczy), stałej (płatki alumi-

nium) i gazowej (zaokludowane w MWZ powietrze). Skrajne przypadki ilustruje rys. 4.7. [39].

Z rysunku wynika, że płatki aluminium mogą się znajdować wewnątrz mikropęcherzyków powietrza (A), na granicy fazy ciekłej i gazowej (B) lub być zanurzone w fazie ciekłej (C). W zależności od dominacji ilościowej danej struktury, przy pozostałych (skład, gęstość, rozdrobnienie fazy stałej, wielkość mikropęcherzyków gazu) niezmiennych parametrach MWZ-Al mogą posiadać bardzo zróżnicowane własności wybuchowe.



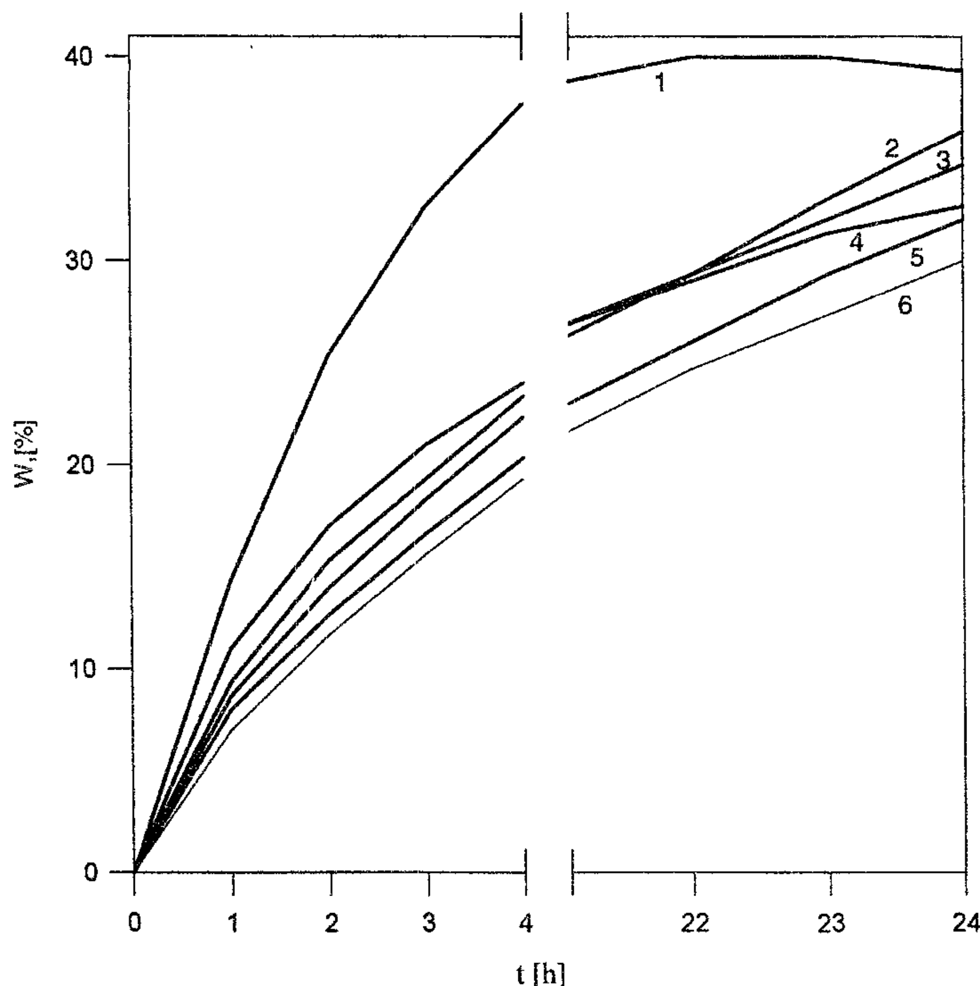
Rys. 4.7. Skrajne warianty struktury MWZ-Al [39]: 1 — płatek aluminium, 2 — mikropęcherzyk gazu, 3 — ciecz

Lepkość

Lepkość fazy ciekłej MWZ zależy od ilości wody oraz rodzaju i stężenia zagęstnika. W pracy [29] zawarto rezultaty modelowych badań nasyconego i 40% mas. wodnego roztworu saletry amonowej w zależności od stężenia kilku rodzajów zagęstników. Wynika z nich, że z grupy testowanych zagęstników najbardziej efektywna jest sól amonowa karboksymetylocelulozy. Przedstawiono w niej wyniki pomiarów wpływu zawartości wody na lepkość fazy ciekłej i jak należało się spodziewać uzyskano dane świadczące o jej negatywnym oddziaływaniu. Dobór odpowiedniej lepkości fazy ciekłej ma bardzo istotne znaczenie, ponieważ decyduje o stabilności fizycznej oraz właściwościach reologicznych MWZ. Są to czynniki oddziałujące na możliwość praktycznego stosowania MWZ. W przypadku zbyt wysokiej lepkości MWZ są fizycznie stabilne, lecz jest bardzo utrudniony załadunek do otworów strzałowych. Natomiast gdy lepkość jest niska prace załadunkowe przebiegają szybko, ale MWZ może być stosowany w bardzo krótkim okresie po wyprodukowaniu.

Wodoodporność

Jedną z najczęściej podkreślanych zalet MWZ jest wodoodporność. Umożliwia ona bezpośrednie stosowanie MWZ w zawodnionych otworach strzałowych. Na wodoodporność wpływają między innymi: rodzaj i ilość zagęstnika oraz stopień zżelowania MWZ. Rys. 4.8 ilustruje zmianę wodoodporności w czasie, w zależności od rodzaju zagęstnika w przypadku półpłynnych i zżelowanych MWZ.



Rys. 4.8. Zależność wodoodporności (W) z 2% mas. zagęstnika od czasu (t): 1 — poliakryloamid, 2 — poliakryloamid usieciowany, 3— sól amonowa karboksymetylocelulozy, 4 — sól sodowa karboksymetylocelulozy usieciowana, 5 — sól sodowa karboksymetylocelulozy, 6 — usieciowana sól amonowa karboksymetylocelulozy [29]

Usieciowanie zagęstnika powoduje wzrost wodoodporności MWZ, jednak uniemożliwia mechaniczny załadunek MWZ, który musi być konfekcjonowany w plastikowe otoczki.

Gęstość

Gęstość MWZ jest uzależniona od gęstości fazy ciekłej i stałej, stopnia napowietrzenia wybuchowej mieszaniny oraz zawartości komponentów. Gęstość fazy ciekłej można regulować poprzez częściowe zastąpienie azotanu amonu np. azotanem sodu. W tabeli 4.21 zestawiono gęstości wodnych roztworów wymienionych saletr w zależności od stężenia. Natomiast pożądany stopień napowietrzenia MWZ uzyskuje się poprzez stosowanie odpowiedniej technologii sporządzania mieszanin. Analizując kierunki opracowywania MWZ dla potrzeb przemysłu górniczego można stwierdzić, że

w przypadku materiałów uczulanych wysokoenergetycznymi MW dąży się aby miały maksymalną gęstość (ρ_0 >1,4 g/cm^3). Natomiast MWZ nie zawierające wybuchowych sensybilizatorów mają gęstość w zakresie 1,10÷1,25 g/cm^3.

Tabela 4.21

Zależności gęstości wodnych roztworów azotanów amonu i sodu od ich stężeń [29]

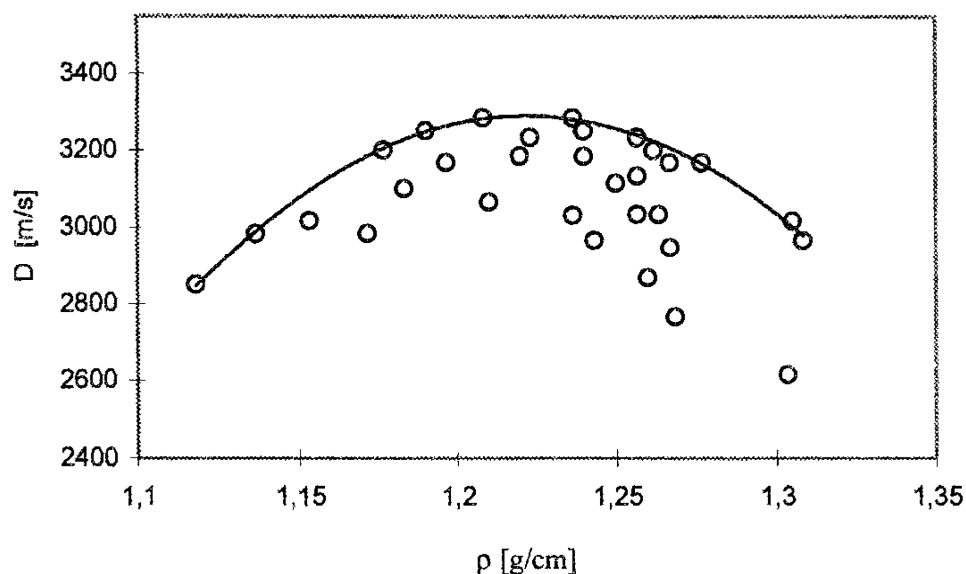
Nr roztworu	1	2	3	4
	Skład [% mas.]			
Azotan amonu	46,5	26,5	16,5	0
Azotan sodu	0	20,0	30,0	46,5
Gęstość [g/cm^3]	1,36	1,48	1,55	1,63

Prędkość detonacji

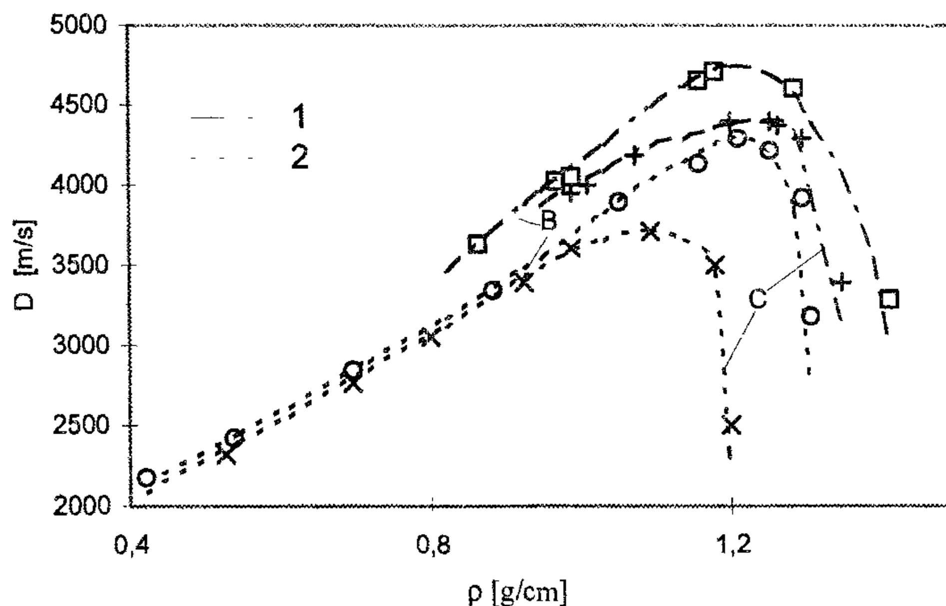
Rezultaty pomiarów parametrów detonacyjnych oraz teorie dotyczące detonacji MWZ zostały przedstawione w dużej ilości publikacji. Podstawowe znaczenie mają rezultaty uzyskane przez M. A. Cooka [27, 40, 41], uczonych radzieckich [28, 42÷44] oraz pracowników Zakładu Materiałów Wybuchowych i Fizyki Wybuchu Wojskowej Akademii Technicznej [31÷36, 45÷55]. Wynika z nich, że wartość prędkości detonacji MWZ zależy od gęstości, średnicy i rodzaju otoczki ładunku, zawartości i stopnia rozdrobnienia składników, struktury i temperatury początkowej wybuchowej mieszaniny.

Struktura poszczególnych próbek MWZ-Al, przy jednakowym składzie i gęstości, może być bardzo zróżnicowana i oddziaływać na wartość parametrów detonacyjnych. Takie zjawisko stwierdzono w pracach [33, 36, 39] podczas badania stopnia napowietrzania mieszanin na prędkość detonacji. Eksperymenty przeprowadzono na modelowym składzie [cz. mas.]: pył aluminiowy — 6, woda — 20, azotan amonu — 74, guar gum — 0,3 wykazały, że różnice w prędkościach detonacji mogą wynosić ponad 20% (rys. 4.9).

Taki efekt jest tłumaczony różnymi wzajemnymi usytuowaniami podstawowych składników MWZ-Al (nasyconego wodnego roztworu azotanu amonu, pyłu aluminiowego i powietrza) formującym określoną strukturę mieszaniny (rys. 4.7). Według autorów prac [33, 36, 39] w przypadku struktury B najbardziej rozwinięte są trójwarstwowe mikroobszary, zapewniające intensywny udział utleniacza i paliwa w przemianach zachodzących w strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej. Potwierdzeniem słuszności tej tezy są wyniki badań prędkości detonacji MWZ-Al w zależności od struktury [39]



Rys. 4.9. Zależność prędkości detonacji MWZ-Al o składzie [cz. mas.]: pył aluminiowy — 6, woda — 20, azotan amonowy — 74, guar gum — 0,3 od gęstości przy zróżnicowanych strukturach mieszanin [36]



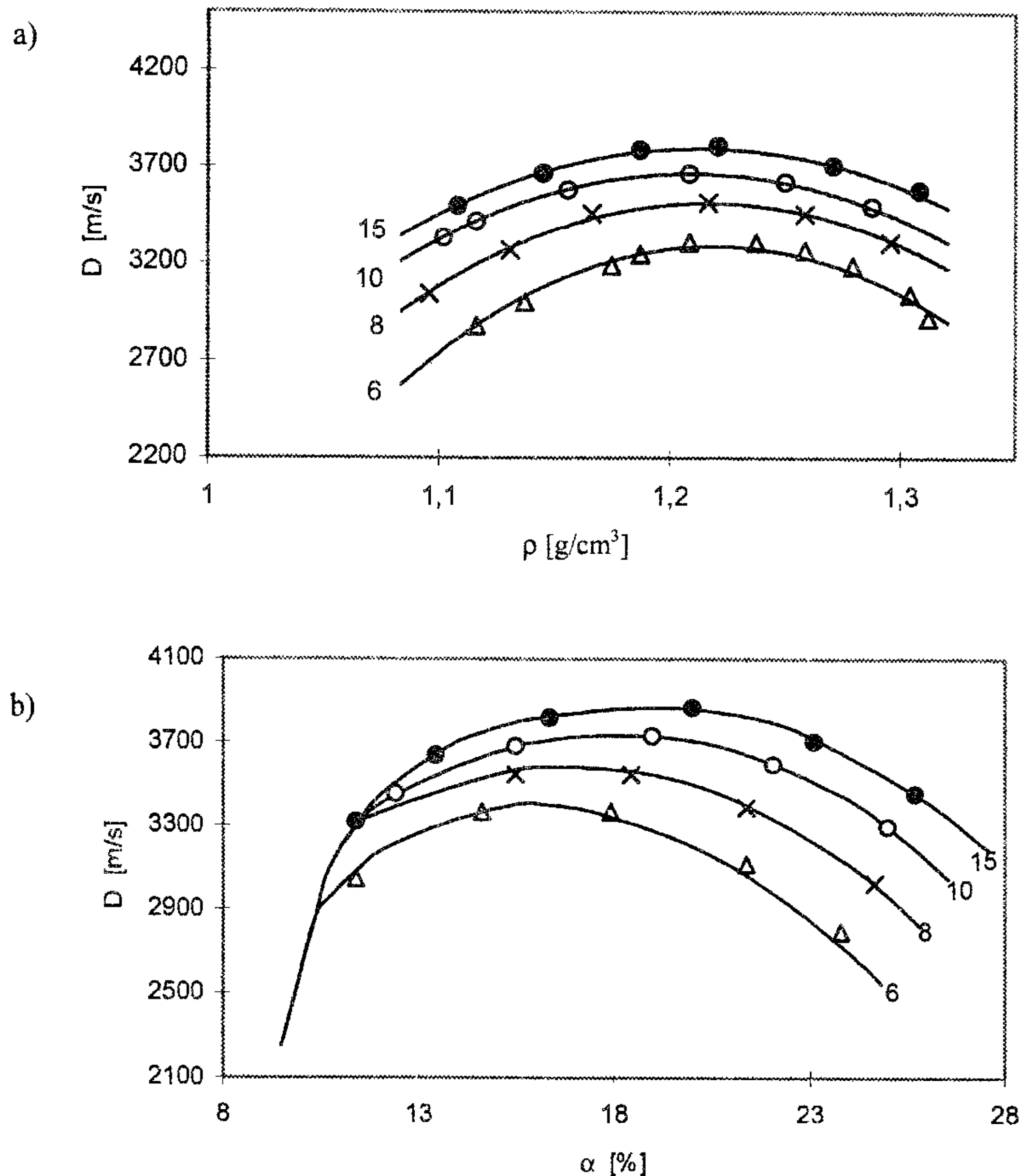
Rys. 4.10. Zależność prędkości detonacji mieszanin z teksturą B i C od gęstości. Zawartość pyłu aluminiowego 8% mas., ładunki o średnicy 36 mm: 1— w stalowych rurach, 2 — bez otoczki [39]

przedstawionych na rys. 4.10. Wynika z nich, że szczególnie w zakresie gęstości powyżej 1,2 g/cm^3, a więc małych ilościach powietrza, prędkość detonacji mieszanin o dominującej strukturze B jest o wiele wyższa niż mieszanin o przewadze struktury C.

Zależność prędkości detonacji od gęstości początkowej (ρ) lub stopnia napowietrzenia (α) MWZ-Al jest typowa jak dla materiałów wybuchowych nieidealnych. Ilustruje to rys. 4.10, jak również wyniki badań przedstawione w pracach [36, 39], gdzie badano zależności D = *f*(ρ) i D = *f*(α) zmieniając zawartość w mieszaninach pyłu aluminiowego i wody (rys. 4.11 i 4.12).
Z przedstawionych na rys. 4.11 i 4.12 danych wynika, że w zakresie ilości wody 20÷30% mas. i zawartości pyłu aluminiowego (6÷15% mas.), maksymalne parametry detonacyjne są osiągane przy zbliżonych stopniach napowietrzenia ale lekko zróżnicowanych gęstościach, wynikających z różnych ilości podstawowych składników.

Przy detonowaniu MWZ-Al w ładunkach o małej średnicy (18 mm), wartości prędkości detonacji przy gęstościach optymalnych rosną wraz ze wzrostem zawartości pyłu aluminiowego w zakresie 3÷15% mas., natomiast mają stałą wartość przy ilości wody w granicach 20÷30% mas. dla identycznej ilości (w zakresie 6÷15% mas.) pyłu aluminiowego. Podobne wyniki dla większych zawartości pyłu aluminiowego uzyskano w pracy [42], gdzie prowadzono doświadczenia z ładunkami umieszczonymi w rurach stalowych i szklanych. Maksymalne wartości prędkości detonacji jakie otrzymano, stosując wytrzymałą osłonę ładunków o średnicy 36 mm, wynosiły około 4400 m/s. Wszystkie przedstawione powyżej wyniki odnoszą się do MWZ-Al uczulanych pyłem aluminiowym o wysokim stopniu rozdrobnienia (płatkowanym) i pokrytym warstwą węglowodorów, zabezpieczającą hydrofobowość powierzchni płatków.

Wpływ składu materiału na prędkość detonacji MWZ-1 badano w przypadku zawiesinowych mieszanin uczulanych trotylem (MWZ-TNT) [43] lub stopem trotylu z heksogenem (MWZ-TH) [28]. Próbki MWZ-TNT umieszczano w azbestowo-cementowych rurach o średnicy wewnętrznej 100 mm i pobudzano detonatorem trotylowym o masie 400 gramów. Tak duża masa detonatorów została podyktowana wynikami wstępnych eksperymentów, podczas których stwierdzono, że zwiększenie masy środka pobudzającego z 200 do 400 gramów powoduje wzrost prędkości detonacji o 170 m/s. W eksperymentach zmieniono zawartość trotylu, wody oraz skład utleniaczy. Uzyskane przez W. P. Wiethużskiego ze współpracownikami [43] wyniki pomiarów prędkości detonacji przedstawiono w tablicach 4.22÷ 4.24.

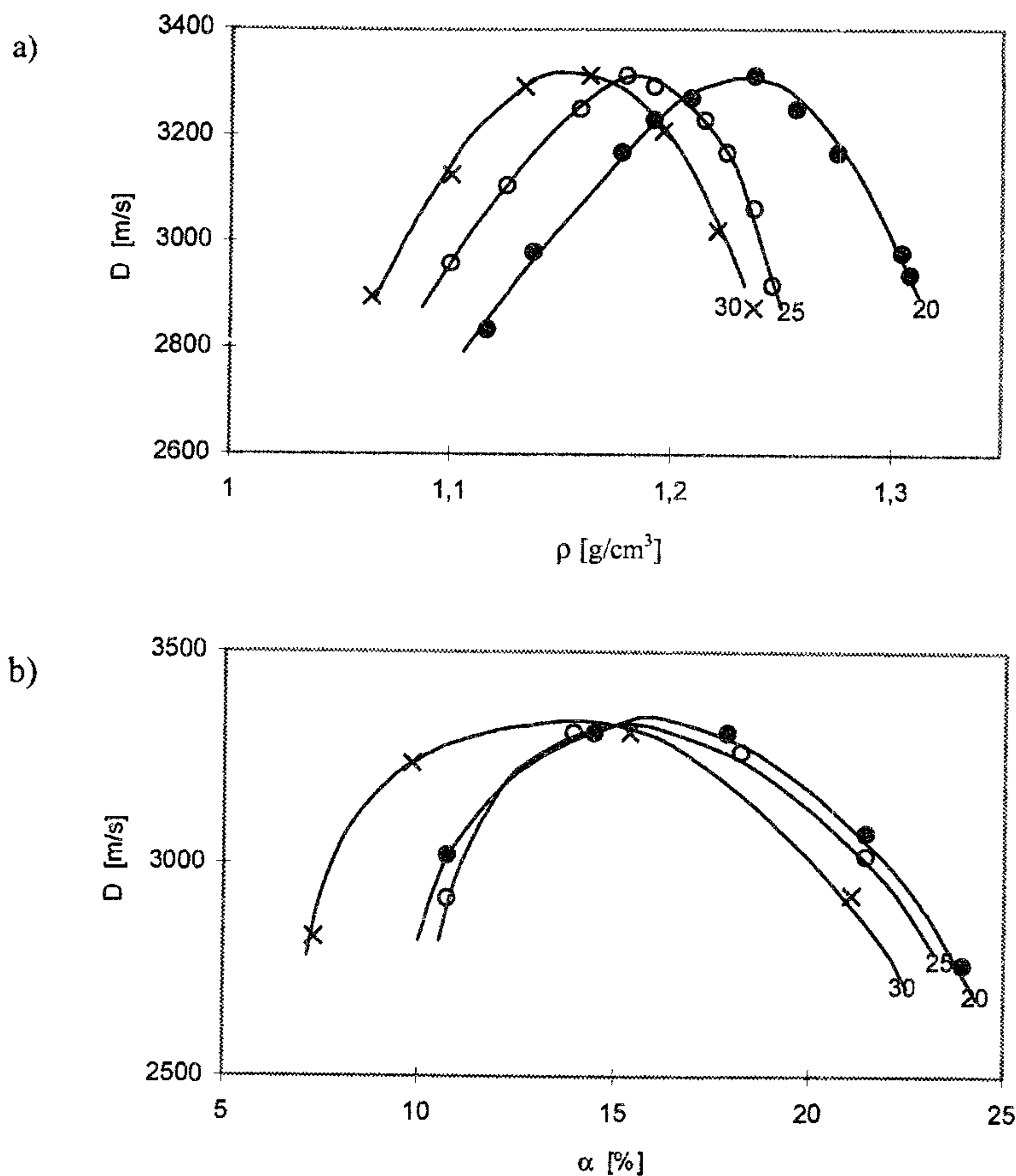


Rys. 4.11. Zależność prędkości detonacji MWZ-Al od gęstości (a) i stopnia napowietrzenia (b) dla różnych zawartości pyłu aluminiowego od 6 do 15% mas.; stężenie wody 20% mas., rurki papierowe o średnicy 18 mm [36]

Tablica 4.22

Wpływ zawartości wody na prędkość detonacji MWZ-TNT [43]

Nr próbki	1	2	3	4
Zawartość wody [% mas.]	10	15	20	25
Prędkość detonacji [m/s]	5520	5210	5120	–



Rys. 4.12. Zależność prędkości detonacji MWZ-Al od gęstości (a) i stopnia napowietrzenia (b) dla różnych zawartości wody [% mas.]; ilość pyłu aluminiowego 6% mas., rurki papierowe o średnicy 18 mm [36]

Tablica 4.23

Wpływ zawartości trotylu na prędkość detonacji MWZ-TNT [43]

Nr próbki	1	2	3	4	5	6
Zawartość trotylu [% mas.]	20	25	30	35	40	50
Prędkość detonacji [m/s]	4610	4890	5220	5540	5750	6070

Tablica 4.24

Wpływ zawartości i rodzaju utleniacza na prędkość detonacji MWZ-TNT [43]

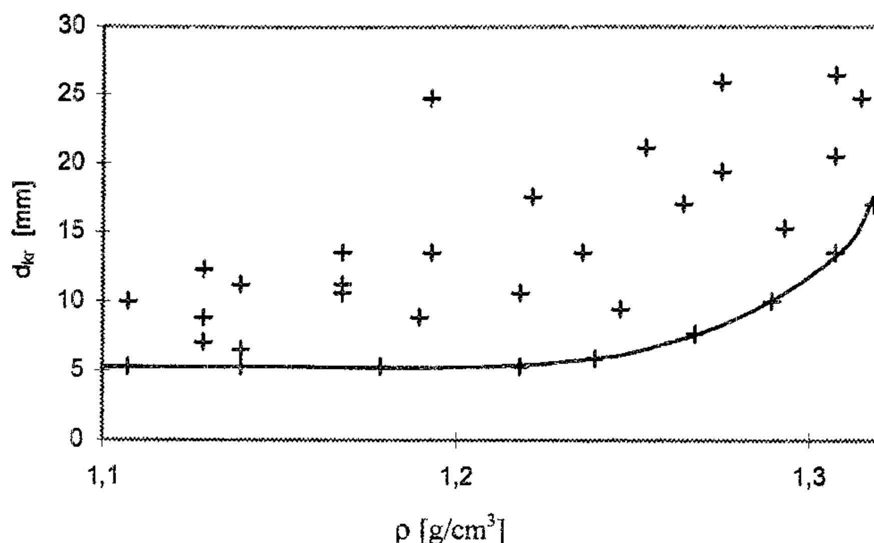
Nr próbki	Skład MWZ-TNT [% mas.]					Prędkość detonacji [m/s]
	Azotan amonu	Azotan sodu	Azotan potasu	Trotyl	Woda	
1	66,73	–	–	17,93	15,34	4300
2	49,34	13,97	–	22,13	14,56	4600
3	40,78	11,5	9,22	24,35	14,15	4720
4	56,90	–	–	30	13,1	5220
5	44,40	12,5	–	30	13,1	5440
6	33,72	10,64	8,54	30	13,1	5630

Z danych zestawionych w tablicy 4.22 wynika, że wzrost zawartości wody powoduje spadek prędkości detonacji mieszanin, aż do jej zaniku w warunkach eksperymentu przy ilości 25% mas. Natomiast zwiększenie ilości trotylu w MWZ-TNT powoduje wzrost prędkości detonacji, który w zakresie 20÷35% mas. TNT jest prawie prostoliniowy — tab. 4.23. Również częściowa zamiana saletry amonowej na sodową lub potasową, przy tej samej ilości wody w roztworze (18,7% mas.), powodowała istotny wzrost prędkości detonacji MWZ-TNT — tablica 4.24.

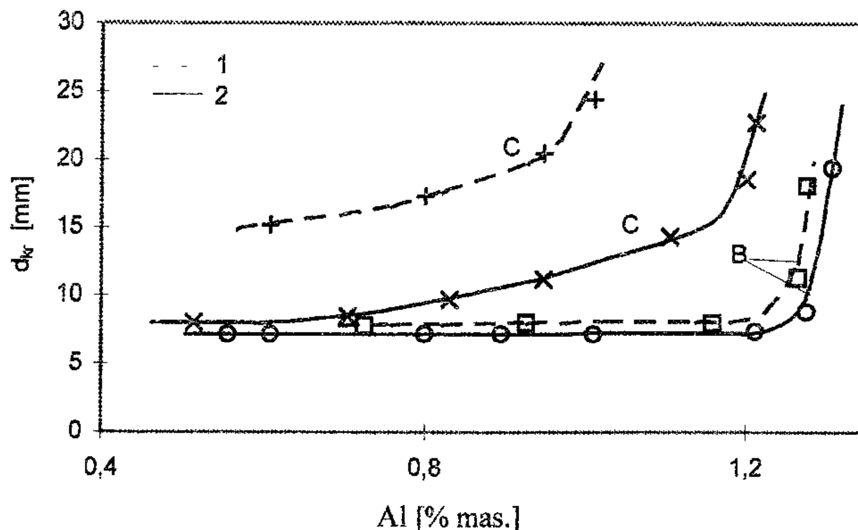
Zdolność do detonacji

Zdolność do detonacji MWZ określano poprzez pomiar średnicy krytycznej detonacji i minimalnego ładunku pobudzającego, a w przypadku MWZ-Al mierząc wyłącznie krytyczną (maksymalną) gęstość, przy której materiał detonował.

Dużą ilość publikacji poświęcono zagadnieniu wpływu różnych czynników na wartość średnicy krytycznej detonacji MWZ-Al. Analizując wyniki otrzymane przez autorów poszczególnych prac, można dojść do generalnego wniosku, że średnica krytyczna MWZ-Al zależy od następujących czynników: struktury materiału [33, 36, 41], ilości [31] i stopnia rozdrobnienia [42, 48] pyłu aluminiowego, stopnia napowietrzenia mieszaniny [33, 36], ilości [30, 36, 42] i rodzaju wody [54]. Klasyczną zależność średnicy krytycznej detonacji od struktury oraz gęstości przedstawiono na rys. 4.13 [33, 36]. Na wykresie widać typowe dla MWZ, uczulanych pyłem aluminiowym o wysokim stopniu rozdrobnienia, występowanie różnych wartości d_{kr}



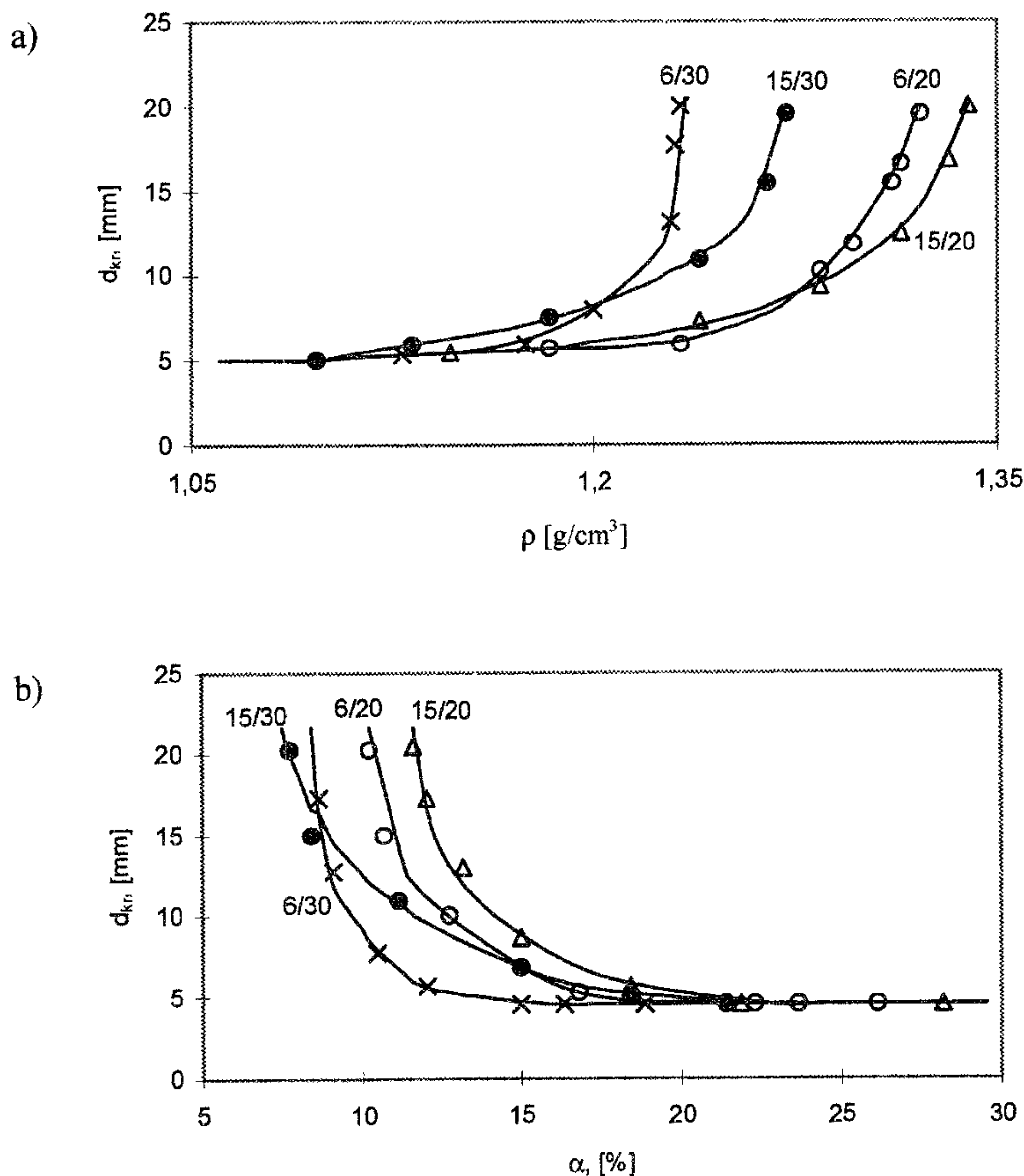
Rys. 4.13. Wpływ gęstości i struktury na średnicę krytyczną MWZ-Al [33, 36]



Rys. 4.14. Zależność średnicy krytycznej MWZ-Al ze strukturami B i C od zawartości pyłu aluminiowego: 1 — 8% mas.; 2 — 4% mas. [41]

przy jednakowych gęstościach mieszanin. Taka sytuacja, podobnie jak w przypadku pomiaru prędkości detonacji, jest spowodowana występowaniem różnych struktur materiałów. Jak wynika z rys. 4.14 [41] wpływ struktury jest tym większy, im wyższa jest gęstość materiału wybuchowego.

Badania wpływu ilości wody i pyłu aluminiowego na wartość średnicy krytycznej wykazały, że przy wysokim stopniu napowietrzenia, w granicach ilości wody 20÷30% mas. oraz zawartości aluminium płatkowanego 6÷15% mas. d_{kr} ma wartość minimalną (~5 mm) i jednakową w całym opisywanym zakresie (rys. 4.15 [33, 36]). Zwiększenie ilości wody powyżej 30% mas. powoduje gwałtowny wzrost średnicy krytycznej.



Rys. 4.15. Zależność średnicy krytycznej MWZ-Al od gęstości (a) i stopnia napowietrzenia (b) przy różnych stosunkach masowych pyłu aluminiowego i wody [33, 36]

Ciekawe wyniki badań przedstawiają autorzy pracy [54], w której przeprowadzono próby określenia wpływu rodzaju wody (stosowano H_2O i D_2O) na zdolność MWZ-Al do detonacji. W przypadku niektórych nieorganicznych utleniaczy, średnica krytyczna mieszanin zawierających zamiast zwykłej, wodę ciężką była o wiele niższa. Autorzy zaobserwowane zjawisko tłumaczą przejawem kinetycznego efektu izotopowego. Na podstawie otrzymanych wyników budują hipotezę, że reakcja z udziałem wody jest procesem limitującym szybkość reakcji chemicznej w strefie fali detonacyjnej.

Na podstawie wyników eksperymentów przedstawionych w kilku pracach można stwierdzić, że zdolność do detonacji MWZ-1 zależy od zawartości podstawowych składników [28, 34, 41, 43] i rozmiaru ziaren wybuchowego sensybilizatora [28, 34, 41]. W pracy [28] badano zdolność do detonacji MWZ-TH określając wpływ rozmiaru ziaren (tablica 4.25), zawartości wody i stopu trotylowo-heksogenowego na wartość d_{kr} i wielkość masy minimalnego ładunku pobudzającego (rys. 4.16).

Tablica 4.25

Wpływ średnicy ziaren stopu trotylowo-heksogenowego 80/20 na średnicę krytyczną MWZ-TH* [28]

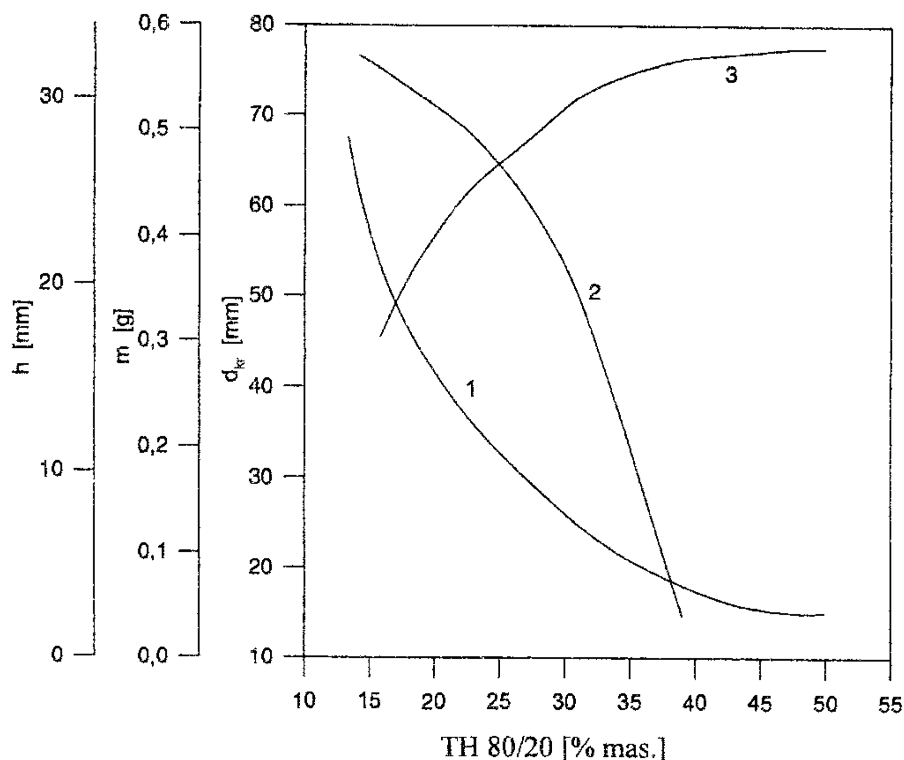
Nr próbki	1	2	3	4
Wielkość ziarna [mm]	<0,5	2–3	3–5	5–7
Średnica krytyczna [mm] w otoczce:				
— papierowej	29	27	25	30
— stalowej	8	10	10	–

*skład MWZ-TH [% mas.]: stop trotylowo-heksogenowy 80/20–30, woda — 10, sól sodowa karboksymetylocelulozy — 1, mieszanina azotanów sodu i amonu — 59.

Z przedstawionych w pracy [28] zależności wynika, że średnica krytyczna detonacji i minimalna masa ładunku pobudzającego MWZ-TH rosną wraz ze zwiększeniem zawartości wody i zmniejszeniem ilości sensybilizatora w mieszaninie. Na ich podstawie można również stwierdzić, że istnieje optymalny rozmiar ziaren (3÷5 mm) uczulacza, przy którym MWZ-TH mają najwyższą zdolność do detonacji. Natomiast z analizy rezultatów analogicznych badań przedstawionych w pracy [41] a dotyczących MWZ-TNT wynika, że optymalny rozmiar ziaren trotylu wynosi około 3 mm, a maksymalną zdolność do detonacji uzyskuje się przy zawartości wody 20% mas.

Kruszność

Pomiary kruszności MWZ wykonane metodą Hessa wykazały, że zarówno w przypadku MWZ-TH (rys. 4.16.) jak i MWZ-Al [31] ze wzrostem zawartości podstawowego paliwa następuje wzrost tego parametru. Zmiana zawartości stopu trotylowo-heksogenowego od 5 do 50% mas. powodowała wzrost kruszności od 17 do 31 mm (ładunki były umieszczane w stalowych pierścieniach) a zwiększenie ilości pyłu aluminiowego płatkowanego z 3 na 15% mas. przyczyniało się do przyrostu kruszności od 6 do 17 mm.



Rys. 4.16. Wpływ zawartości stopu trotylowo-heksogenowego 80/20 na średnicę krytyczną (1), kruszność (3) MWZ-TH i minimalną masę inicjatora (2) zdolną do ich pobudzenia [28]

4.2.4.3. Zakres stosowania MWZ

Zawiesinowe materiały wybuchowe posiadają szereg zalet, które spowodowały szybkie ich wdrożenie w przemyśle górniczym. Należą do nich:

- wysoki stopień bezpieczeństwa zarówno podczas produkcji, jak i stosowania;
- prosta technologia produkcji;
- możliwość mechanizacji procesu ładowania;
- wodoodporność;
- niska zawartość w produktach wybuchu związków toksycznych.

Wymienione tu cechy zdeterminowały dwa podstawowe trendy w technologii wytwarzania MWZ. Mogą być one wytwarzane w zakładach produkcyjnych lub bezpośrednio na miejscu stosowania. Jak już wspomniano, największymi producentami MWZ są amerykańskie firmy: IRECO Chemicals i du Pont de Nemours Company. Na przykładzie ich podstawowych produktów można przedstawić charakterystyki detonacyjne i użytkowe MWZ produkowanych w zakładach chemicznych i „in situ".

Najbardziej znanymi MWZ produkowanymi przez du Pont de Nemours są tovexy wytwarzane na terenie wytwórni chemicznych w postaci ładunków

o dużym zakresie średnic. Tovexy są uczulane azotanem monometyloaminy, a w niektórych przypadkach zawierają pył aluminiowy. W tablicy 4.26 przedstawiono podstawowe właściwości detonacyjne i użytkowe niektórych typów tovexów. Małośrednicowe ładunki tovexów 90, 100, 200 i 300 stosowane są jako materiał wybuchowy skalny w kopalniach podziemnych, a tovex 300 również w kopalniach węgla. Pozostałe tovexy używane są w zakładach odkrywkowych i w pracach sejsmicznych.

Tablica 4.26

Właściwości detonacyjne i użytkowe MWZ typu tovex [55]

Nazwa MWZ	Średnica ładunku [mm]	Gęstość ładunku [g/cm^3]	Prędkość detonacji [m/s]	Zdolność do detonacji od spłonki
Tovex 90	25–38	0,9	4300	+
Tovex 100	25–44	1,1	4500	+
Tovex 200	25–44	1,1	4800	+
Tovex 300	25–38	1,02	3400	+
Tovex 500	44–102	1,23	4300	–
Tovex 650	44–102	1,35	4500	–
Tovex 700	44–102	1,2	4800	+
Tovex 800	44–102	1,2	4800	+
Tovex P	51–102	1,1	4800	+
Tovex C	57; 64	1,38	4800	+
Tovex Extra	102–203	1,33	5700	–

Natomiast najbardziej popularnymi, obok iremitów MWZ produkowanymi przez IRECO Chemicals są predgele. Oprócz Stanów Zjednoczonych są one wytwarzane w Kanadzie, Indiach, Norwegii, Szwajcarii i Jugosławii. Zawierają jako składnik palny pył aluminiowy oraz ciekłe paliwo. Predgele produkowane są w kilku seriach — 300, 400, 500 i 600. Predgele serii 300 stosowane są w otworach strzałowych o średnicy minimalnej 150 mm i maksymalnej głębokości 38 m. Do ich zainicjowania stosowane są detonatory o masie minimalnej 50 g. Podstawowe charakterystyki predgeli serii 300 oraz 400 przedstawiono w tablicy 4.27. Drugą szeroko stosowaną grupą są predgele serii 600 i 700. Ich własności zależą od zawartości pyłu aluminiowego (tablica 4.28). Wszystkie typy predgeli mogą być produkowane w odpowiednich urządzeniach mieszająco-załadowczych.

Prace badawcze prowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej pozwoliły opracować kilkanaście odmian MWZ [56], które pod nazwą hydroamonitów skalnych uzyskały pozytywną opinię Kopalni Doświadczalnej „Barbara" i dopuszczenie do prób Wyższego Urzędu Górniczego. W latach 1976–1991 przeprowadzono szereg prób w zakładach górniczych, które wykazały w wielu przypadkach wyższość MWZ nad tradycyjnymi górniczymi MW. Należy podkreślić, że MWZ były używane przez pracowników WAT między innymi do platerowania [57] oraz wytwarzania materiałów supertwardych.

Tablica 4.27

Podstawowe własności predgeli serii 300 i 400 [55]

Typ MWZ	Gęstość [g/cm³]	Energia właściwa		Prędkość detonacji [m/s]
		masowa [kJ/kg]	objętościowa [J/cm³]	
316	1,15	3054	3515	4300
346	1,18	3515	4146	4300
376	1,20	4184	5021	4300
406	1,25	4728	5908	4500
436	1,30	5607	7289	4500
476	1,35	5941	8021	4500

Tablica 4.28

Podstawowe własności predgeli serii 600 i 700 [55]

Typ MWZ	Zawartość aluminium [% mas.]	Gęstość [g/cm³]	Względna energia właściwa *		Prędkość detonacji [m/s]
			masowa	objętościowa	
614	-	1,10	0,76	1,02	5000
634	1,5	1,12	0,82	1,12	4000
674	4,8	1,15	0,99	1,39	4200
694	6,4	1,16	1,07	1,51	4200
704	7,25	1,18	1,16	1,67	4300
724	9,15	1,20	1,25	1,83	4400
734	10,1	1,23	1,51	2,26	4500
774	13,7	1,25	1,61	2,38	4500

* energia właściwa w stosunku do saletrolu

4.2.5. Materiały wybuchowe emulsyjne

Lata sześćdziesiąte były okresem wzmożonych prac laboratoryjnych nad składami, technologią otrzymywania i mechanizmem detonacji materiałów wybuchowych zawiesinowych. Najpoważniejsi producenci środków strzałowych rozpoczęli prace nad opracowaniem technologii produkcji MWZ w skali technicznej. Dlatego też pierwszy patent dotyczący MWE, uzyskany przez J. Eagly w 1964 roku [58], pozostał właściwie niezauważony. Proponowano w nim materiały wybuchowe emulsyjne, w których emulsja była typu O/W (olej w wodzie). W ich skład wchodził wodny roztwór saletry amonowej, uzupełniony cieczami organicznymi o zróżnicowanych bilansach tlenowych oraz inne składniki stosowane dla nadania mieszaninom odpowiedniej konsystencji i właściwości wybuchowych.

Drugą wersją materiałów wybuchowych emulsyjnych były opatentowane przez pracownika Atlas Chemical Industries F.Bluhma [59] wybuchowe mieszaniny zawierające emulsję typu W/O (woda w oleju). Były one uczulane przez dodatek klasycznych materiałów wybuchowych albo napowietrzane mechanicznie lub mikrosferami. Opracowane przez F. Bluhma MWE charakteryzowały się prędkością detonacji poniżej 5000 m/s i zdolnością do detonacji od ładunku pośredniego (detonatora, naboju wysokoenergetycznego dynamitu).

Kolejnym krokiem w ewolucji materiałów wybuchowych emulsyjnych były opracowane w 1978 roku przez pracownika Atlas Powder Company Ch. G. Wade [60] MW zdolne do detonacji od spłonki nr 6. Były one uczulane szklanymi mikrosferami o niskiej gęstości usypowej (0,1 ÷ 0,4 g/cm^3). Od tego czasu szklane mikrosfery stały się dominującym składnikiem stosowanym jako sensybilizator emulsji.

Opracowanie materiałów wybuchowych emulsyjnych zdolnych do detonacji pod wpływem wybuchu spłonki zwiększyło w znacznym stopniu zainteresowanie naukowców i praktyków tego typu środkami strzałowymi, przejawem czego był wzrost ilości przyznawanych praw patentowych. Największa ilość patentów została przyznana w latach 1980–1985.

4.2.5.1. Składniki i technologia otrzymywania MWE

Podstawowymi składnikami materiałów wybuchowych emulsyjnych są utleniacze, paliwa, woda, emulgatory, środki uczulające i modyfikujące.

Jako utleniacze stosuje się — podobnie jak w materiałach wybuchowych zawiesinowych — azotany, nadchlorany i chlorany amonu, metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych. Najczęściej używany jest azotan

amonu. Stosuje się go również w mieszaninie z azotanem sodu, a rzadziej wapnia. Używane są również organiczne pochodne kwasu azotowego i nadchlorowego. Sumaryczna zawartość utleniaczy waha się w szerokich granicach od 45 do 84% mas. Najbardziej korzystny wydaje się zakres 65÷80% mas.

Paliwa używane do otrzymywania emulsyjnych materiałów wybuchowych można podzielić na trzy podstawowe grupy:

1. Organiczne ciecze tworzące roztwory z wodą: alkohole etylowy i metylowy, glikol etylenowy, gliceryna, formamid oraz inne ciekłe związki zawierające azot. Niektóre z nich obniżają temperaturę krystalizacji utleniaczy z wodnego roztworu dzięki czemu MWE mają wyższą plastyczność i zdolność do detonacji w niskich temperaturach.
2. Organiczne paliwa nie tworzące roztworów z wodą: benzen, toluen, ksylen, nafta, oleje napędowe, oleje tłuszczowe, woski, smary, oleje parafinowe, kwasy tłuszczowe i ich pochodne, nitrozwiązki alifatyczne i aromatyczne (nitrometan, olej nitropropanowy, nitroksyleny, dinitrotoluen), nierafinowane lub częściowo rafinowane produkty naftowe. Warunkiem wyboru określonego paliwa nie tworzącego roztworów z wodą jest aby jego temperatura topnienia była niższa od temperatury sporządzania emulsji. Optymalna zawartość obu typów paliw organicznych wynosi około 5% mas.
3. Stałe paliwa: gilzonit, węgiel, siarka, pył aluminiowy o różnym stopniu rozdrobnienia, zmielone ziarna zbóż. Są one traktowane jako paliwa dodatkowe, modyfikujące bilans tlenowy i parametry energetyczne MWE, stosuje się je zasadniczo w ilości do 15% mas.

Rodzaj stosowanego paliwa decyduje między innymi o własnościach reologicznych emulsji. W tablicy 4.29. zestawiono podstawowe paliwa organiczne oraz własności reologiczne emulsji i zakres zastosowania MWE z nich wytwarzanych.

Kolejnym podstawowym składnikiem materiałów wybuchowych emulsyjnych jest woda. Analogicznie jak w przypadku materiałów wybuchowych zawiesinowych spełnia ona rolę teksturotwórczą, będąc medium całkowicie lub prawie całkowicie rozpuszczającym kryształy utleniacza. Najbardziej korzystna jest jej zawartość w granicach 9÷16% mas.

W charakterze emulgatorów używana jest bardzo duża ilość substancji. Obecnie najbardziej popularne są pochodne sorbitu i sorbitanu. W tablicy 4.30 przedstawiono nazwy handlowe i charakterystyki chemiczne oraz wartości współczynnika równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) emulgatorów stosowanych do otrzymywania emulsji typu W/O.

Tablica 4.29

Charakterystyki paliw organicznych i MWE z nich produkowanych [61]

Paliwo	Lepkość emulsji	Zastosowanie MWE
Olej palny	rzadka, możliwość pompowania w schłodzonej postaci	w otworach strzałowych o małych i średnich średnicach, poprzez załadunek schłodzonego roztworu, również z saletrolem
Olej parafinowy	rzadka, możliwość pompowania w gorącej postaci	w otworach strzałowych o dużej średnicy
Olej parafinowy + wosk parafinowy	gęsta, kleista	ładunki o niedużej średnicy
Woski grube lub mikrokrystaliczne	kleista, dżemopodobna	ładunki opakowane w papier o średnicach od małej do średniej, zagęszczone i stabilne

Tablica 4.30

Emulgatory [61]

Nazwa handlowa	Charakterystyka chemiczna	HLB
„Pure"	monostearynian glikolu propylenowego	3,4
Arlacel C, Arlacel 83	seskwiooleinian sorbitanu	3,7
Atlas G 2859	oleinian sorbitu-4,5-polioksyetylenowany	3,7
Atmul 67, Tegin 515	monostearynian gliceryny	3,8
Emcol PM-50	ester kwasu tłuszczowego i glikolu propylenowego	4,1
Span 80	monooleinian sorbitanu	4,3
Span 60, Arlacel 60	monostearynian sorbitanu	4,7
Span 40, Arlacel 40	monopalmitynian sorbitanu	6,7

Emulgatory, poza emulgowaniem zwiększają adsorpcję ciekłego paliwa organicznego w mikrokryształach utleniacza, które mogą się wytrącać podczas obniżania temperatury emulsji. Optymalna zawartość emulgatora wynosi około 2% mas.

Emulsja typu W/O uzyskana z powyższych składników ma gęstość w zakresie 1,4÷1,5 g/cm^3 i jest substancją pozbawioną własności wybuchowych. W celu jej uczulenia stosuje się różne metody sensybilizujące. Do podstawowych należą:

- dodawanie wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych;
- wprowadzanie stałych niejednorodności;
- redukcja gęstości.

Jako materiały wybuchowe uczulające emulsję są stosowane: trotyl, pentryt, nitroceluloza, heksogen, oktogen, proch bezdymny i ich mieszaniny. Dodatek tego typu materiałów ma jednak również wpływ niekorzystny, ponieważ w procesie używa się surowców wrażliwych na bodźce mechaniczne, co stwarza zagrożenie wybuchowe, a końcowy produkt jest o wiele bardziej wrażliwy na uderzenie i tarcie niż typowe MWE nie zawierające klasycznych MW. W niektórych patentach MWE uwrażliwiane są poprzez wprowadzenie w emulsję niejednorodności, które mają inne właściwości mechaniczne niż emulsja, np. ziarna żelazofosforu, żelazokrzemu lub trójtlenku glinu. Na granicy faz twardych ziaren i emulsji następuje zaburzenie propagacji fali uderzeniowej, co powoduje lokalne podwyższenie temperatury i inicjację egzoenergetycznych reakcji. Zawartość takich dodatków według danych patentowych może wynosić do 50% mas. Jednakże wydaje się, że ich optymalna ilość powinna mieścić się w granicach 20% mas., ponieważ większe ich zawartości w istotny sposób obniżają charakterystyki detonacyjne i termochemiczne MWE.

Jednak najczęściej używaną metodą sensybilizacji jest redukcja początkowej gęstości MWE. Zmniejszenie gęstości można osiągnąć metodami chemicznymi poprzez dodatek niewielkich ilości takich substancji, jak np. N,N-dinitrozopentaetylenotetraamina, woda utleniona, azodikarbamid, toluenosulfonylo-hydrazyd lub chemicznych układów: azotyn sodu – mocznik, wodoroborki alkaliczne – mocznik. Substancje te po dodaniu do emulsji, rozkładając się wydzielają produkty gazowe, które w postaci mikropęcherzyków przez pewien okres pozostają w MWE. Metoda chemiczna ma mniejsze znaczenie, ponieważ uzyskuje się w ten sposób MWE o niższej stabilności fizycznej, spowodowanej migracją pęcherzyków gazu z wybuchowej mieszaniny.

Zmniejszenie gęstości początkowej emulsji można również uzyskać poprzez dodatek substancji o bardzo niskiej gęstości usypowej, zawierającej zaokludowane powietrze lub inne gazy. Mogą to być mikrosfery szklane, polistyrenowe i z żywicy fenoloformaldehydowej, paciorki szklane i polistyrenowe, kapilary szklane oraz różne gatunki perlitów. W krajach wysokorozwiniętych produkuje się specjalne odmiany substancji napowietrzających, np. Perlit GT-23 Microperl, Perlit GT-43 Microperl, Dicalite DPS-20, Insulite, Paxlite, mikrosfery szklane Ecosphere B 15/250, 3ME 22X lub plastykowe Saran. Jednocześnie używa się surowców pochodzenia naturalnego (niektórych frakcji popiołów wulkanicznych) lub najlżejszych frakcji popiołów lotnych, stanowiących odpady produkcyjne w elektrowniach spalających węgiel. W tablicy 4.31 przedstawiono własności niektórych substancji

Tablica 4.31

Własności substancji napowietrzających [61]

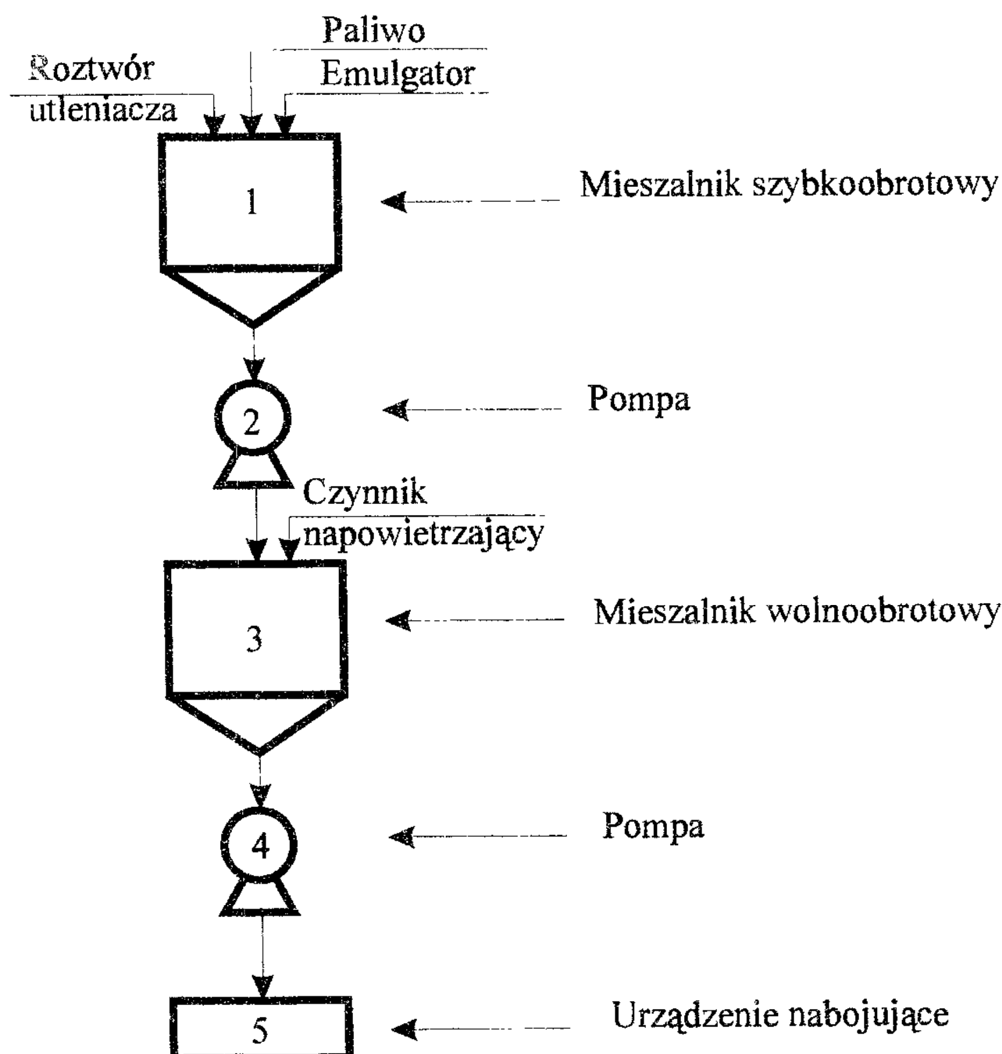
Parametr		Microperl GT-23	Microperl GT-43	Dicalite DPS-20
Postać fizyczna		bardzo drobny pył	płynny pył	bardzo drobny pył
Kolor		biały	biały	biały
Gęstość [g/cm^3]		0,064–0,096	0,064–0,096	0,072–0,120
Średni rozmiar ziaren [μm]		110	110	125–150
Analiza granulometryczna, sito znormalizowane amerykańskie		Frakcja [% mas.]		
	+50	1	1	10,5
–50	+100	31	31	34,5
–100	+200	38	38	30,0
–200	+325	22	22	16,5
–325		10	10	11,5

napowietrzających stosowanych do produkcji MWE. Zawartość tych substancji w materiałach wybuchowych emulsyjnych, w zależności od ich własności fizykochemicznych wynosi od kilku do kilkunastu % mas.

Do modyfikatorów można zaliczyć m.in. środki zwiększające lepkość fazy olejowej, podwyższające rozpuszczalność utleniaczy w niskich temperaturach, stabilizatory szklanych środków napowietrzających i katalizatory detonacji. Jako substancje zwiększające lepkość fazy olejowej stosowane są zagęstniki używane w zawiesinowych materiałach wybuchowych (guar gum, poliakryloamid, sól sodowa karboksymetylocelulozy). Podnoszą one trwałość emulsji zapobiegając zjawisku inwersji w stronę emulsji olejowo-wodnej. Dodatek mocznika i tiomocznika zwiększa w warunkach niskich temperatur ilość fazy ciekłej, co jest jednym z podstawowych czynników determinujących zdolność MWE do detonacji. W niektórych patentach [62, 63] przedstawiono wpływ wyselekcjonowanych substancji nieorganicznych $Al(NO_3)_3$, $CrCl_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_4$, $Co(NO_3)_3$ i $K_2Cr_2O_7$ oraz pochodnych strontu na rozwój detonacji w MWE. Ich autor uważa, że wymienione związki chemiczne są katalizatorami procesu detonacji, dzięki czemu ich obecność w MWE powoduje zmniejszenie średnicy krytycznej i zdolności do detonacji od inicjatorów charakteryzujących się mniejszą masą. Tworzywo, z jakiego są zbudowane szklane środki napowietrzające, jest w niektórych przypadkach reaktywne w chemicznym środowisku MWE. Dlatego też

w niektórych opisach patentowych proponuje się pasywację powierzchni szklanych dodatków boranami, siarczanami lub kwasem borowym.

Technologia otrzymywania materiałów wybuchowych emulsyjnych jest przedstawiana w wielu patentach i prospektach reklamowych firm produkujących nowoczesne środki strzałowe. Na podstawie tych opisów i rysunków można opracować schemat ideowy produkcji MWE (rys. 4.17).



Rys. 4.17. Schemat linii technologicznej do produkcji MWE

W pierwszym etapie wytwarzania rozpuszcza się nieorganiczne utleniacze w wodzie o temperaturze do 100°C, równolegle do zbliżonej temperatury podgrzewana jest mieszanina emulgatora i organicznych paliw. Połączone roztwory miesza się w mieszalniku szybkoobrotowym (1) w celu inwersji faz i wytworzenia emulsji wodnego roztworu nieorganicznych utleniaczy w ciągłej fazie ciekłego paliwa węglowodorowego. Parametry technologicz-

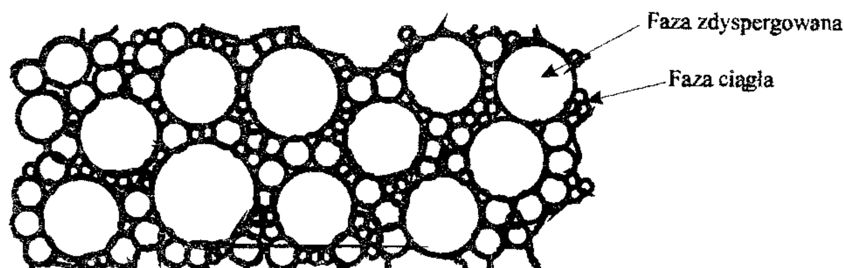
ne (czas i intensywność mieszania) tego etapu produkcji ustala się doświadczalnie, w zależności od własności reologicznych mieszaniny i typu mieszadeł. Następnie pompą (2) emulsja jest przesyłana do mieszalnika wolnoobrotowego (3), gdzie dodawany jest środek napowietrzający i ewentualnie inne dodatkowe stałe substancje. Po dokładnej ale bardzo delikatnej (ze względu na niską wytrzymałość mechaniczną szklanych mikrosfer) homogenizacji, MWE przekazywany jest pompą (4) do urządzenia nabojującego (5), skąd w postaci nabojów przewożony jest do magazynu pośredniego. Podobnie jak w innych technologiach chemicznych, proces otrzymywania MWE może być prowadzony w sposób ciągły i periodyczny.

4.2.5.2. Własności fizykochemiczne i detonacyjne MWE

W świetle struktury materii, emulsję wodnoolejową, stanowiącą podstawowy materiał budulcowy MWE, można zakwalifikować do układów: korpuskularnych, planarnych, polipostaciowych, dyskretnych, grubodyspersyjnych i polidyspersyjnych stężonych. A więc są to układy niespójnej dyspersji korpuskularno-planarnej polidyspersyjnie stężonej. Jednakże w przypadku dodania substancji napowietrzających traci sens to nazewnictwo, gdyż emulsja staje się czymś pośrednim pomiędzy pianą a właściwą emulsją i zakwalifikowanie ścisłe takiej mieszaniny staje się niemożliwe.

Struktura

Struktura emulsji badana pod mikroskopem ma postać wielograniastych kropelek (przesyconego wodnego roztworu nieorganicznych utleniaczy), z których każda jest pokryta cienką warstwą organiczną (rys. 4.18).



Rys. 4.18. Struktura emulsji typu W/O [64]

W przypadku materiałów wybuchowych emulsyjnych możliwa jest redukcja cząstek zdyspergowanej fazy do rozmiarów submikronowych, poprzez oddziaływanie emulgatora i odpowiednie warunki mieszania. Oczywiście również grubość warstwy organicznej jako fazy ciągłej jest także maksymalnie zredukowana. Teoretycznie maksymalne upakowanie uzyskuje się w postaci układu o strukturze „plastra miodu". Czynnikiem determinującym minimalny

wymiar mikroelementu przesyconego wodnego roztworu nieorganicznych utleniaczy jest minimalna grubość organicznego filmu, co wynika z poniższych faktów. Ciągła faza organiczna jest zbudowana z czterech warstw, dwóch wewnętrznych olejowych oraz dwóch zewnętrznych wytworzonych przez emulgator. W tablicy 4.32 zestawiono wielkości cząstek fazy zdyspergowanej i odpowiadające im grubości poszczególnych warstw fazy ciągłej [64].

Tablica 4.32

Rozmiar cząstek fazy zdyspergowanej i grubości fazy ciągłej [64]

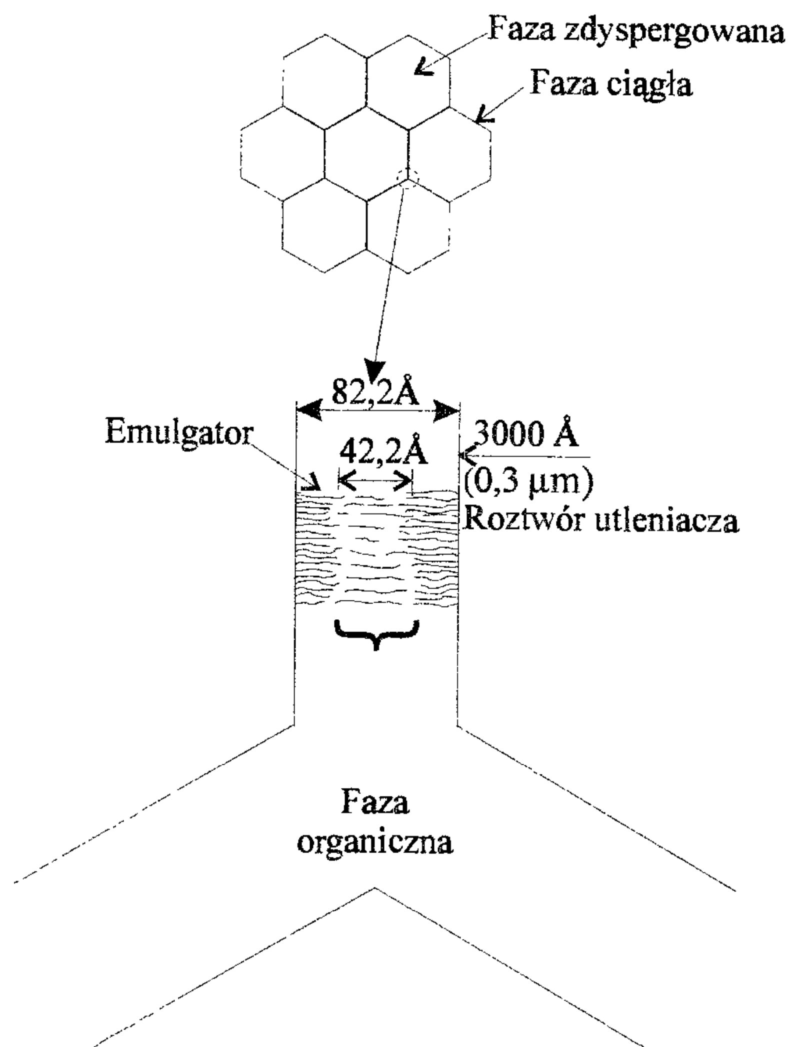
Rozmiar cząstki fazy zdyspergowanej [μm]	Grubość warstwy monomolekularnej [Å]			Grubość fazy ciągłej [Å]
	emulgator	paliwo	całkowita	
1,0	30,7	72,0	102,7	205,4
0,5	15,7	36,8	52,5	105,0
0,3	12,3	28,8	41,1	82,2
0,1	3,1	7,2	10,3	20,6

Obliczenia zostały przeprowadzone dla emulsji, w której stosunki objętościowe poszczególnych faz kształtowały się następująco: faza zdyspergowana/faza olejowa/emulgator 36/2,3/1. Wynika z nich, że przy wielkości cząstek fazy zdyspergowanej poniżej 0,5 μm, grubość poszczególnych mikrowarstewek organicznych wynosi poniżej 50 Å. Każda z warstw może być minimum monomolekularna. Porównanie wielkości molekuł oleju i emulgatorów wskazuje na to, że te ostatnie są większe i ich rozmiar będzie determinował minimalną grubość organicznego filmu, a więc również wielkość cząstki fazy zdyspergowanej. W tablicy 4.33 podano grubości bimolekularnych filmów dla różnego typu emulgatorów [61].

Tablica 4.33

Grubość bimolekularna warstw emulgatorów [61]

Typ emulgatora	Grubość warstwy [Å]
Lecytyna	48 – 77
Tlenek cholesterolu	74
Monooleinian glicerolu	47
Monooleinian sorbitanu	48



Rys. 4.19. Model budowy elementu strukturalnego emulsji typu W/O [64]

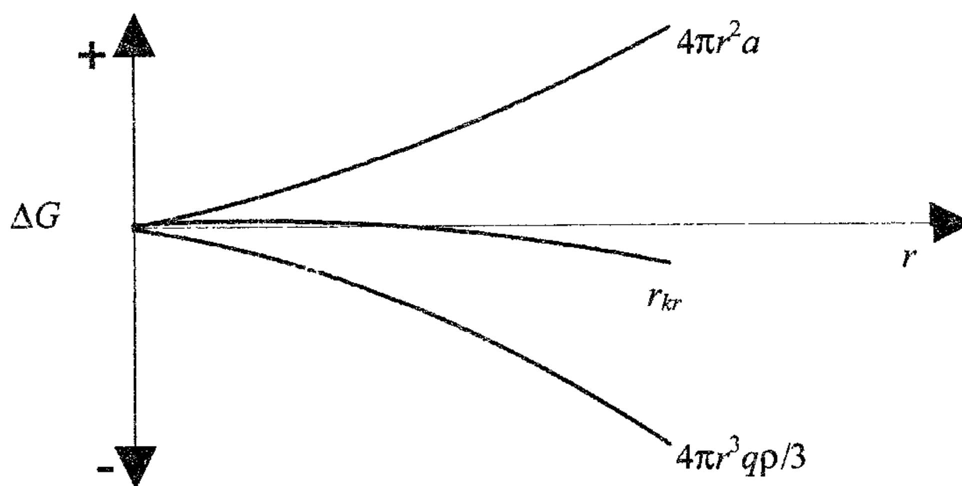
Jednym z najbardziej popularnych jest monooleinian sorbitanu, w przypadku którego bimolekularna mikrowarstewka wynosi 48 Å. Zakładając, że warstwy olejowa i emulgatorowa przenikają się w niewielkim stopniu, można przyjąć minimalną grubość organicznego filmu — 82,2 Å, czemu odpowiada wielkość cząstki fazy zdyspergowanej — 3000 Å (0,3 μm). Na rys. 4.19 pokazano hipotetyczną budowę emulsji typu W/O o maksymalnym rozdrobnieniu. Zmniejszenie rozmiaru cząstki fazy rozproszonej z jednego centymetra do 0,3 μm powoduje wzrost całkowitej powierzchni wytworzonych elementów w stosunku do powierzchni wyjściowej około 40000 razy, dzięki czemu w maksymalny sposób rozwinięta jest powierzchnia potencjalnej reakcji pomiędzy utleniaczem i paliwem.

Krystalizacja

Zjawisko, w którym rozmiar ziaren zmniejsza się a rośnie ich powierzchnia właściwa daje w rezultacie wzrost międzyfazowej energii swobodnej. W przypadku materiałów wybuchowych emulsyjnych jest to szczególnie istotne w aspekcie możliwości krystalizacji azotanu amonu z przesyconego wodnego roztworu. Jeżeli następuje redukcja promienia r fazy zdyspergowanej, to stosunek powierzchni cząstki do jej objętości lub stosunek międzyfazowej energii do wewnętrznej energii zarodka kryształu zwiększa się, dzięki czemu stabilność roztworu jest zachowana. Zmianę energii swobodnej G podczas tworzenia się kryształów można opisać następującym równaniem (4.1) [64]

$$\Delta G = 4\pi r^3 q\rho/3 + 4\pi r^2 a \qquad (4.1)$$

gdzie: q — ciepło krystalizacji (ze znakiem minus); ρ — gęstość kryształów;
a — energia międzyfazowa.

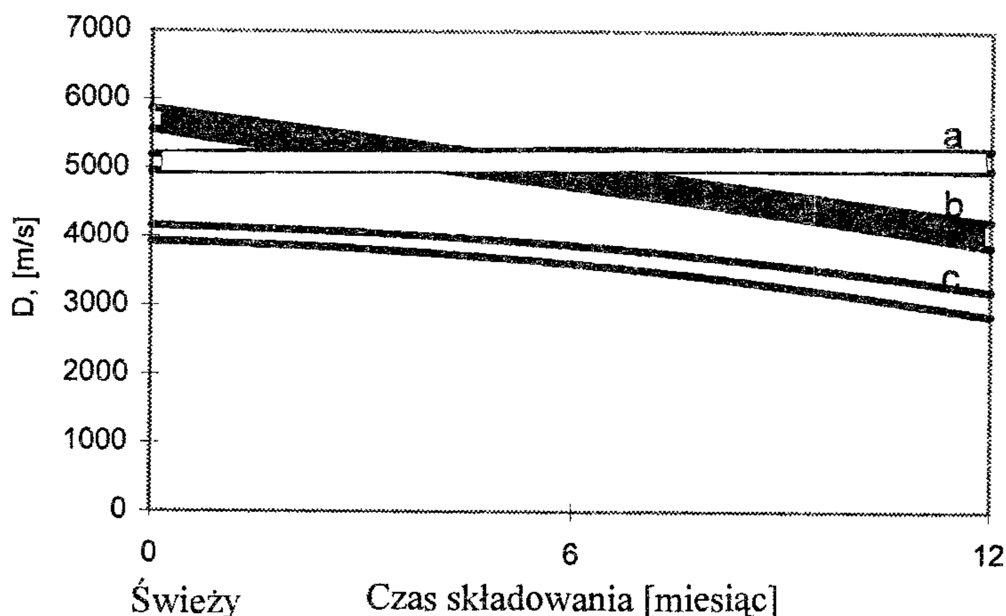


Rys. 4.20. Zależność pomiędzy promieniem kryształu a zmianą energii swobodnej [64]

Graficznie ta zależność została przedstawiona na rys. 4.20. Wynika z niego, że jeżeli promień kryształu jest mniejszy od pewnej krytycznej wartości r_{kr}, to nawet jeżeli kryształ już powstał, substancja powróci do niskoenergetycznego stanu roztworu. Dokładne badania potwierdzone dla układu lód - woda wykazały poprawność wyżej przedstawionej tezy, ponieważ okazało się, że im drobniejsze są krople wody, tym bardziej można schłodzić układ zostawiając jego część w stanie płynnym. Powyższe rozważania dowiodły, że przy wielkości fazy zdyspergowanej w MWE w granicach 1÷3 μm azotan amonu występuje w przesyconym układzie w postaci rozpuszczonej.

Stabilność

Jak wiadomo stabilność materiałów wybuchowych jest to zdolność do zachowywania niezmienionych właściwości fizycznych i chemicznych (a więc i wybuchowych) przez dłuższy czas. O stabilności materiałów wybuchowych emulsyjnych decyduje wielkość cząstek fazy zdyspergowanej. Im te cząstki są mniejsze, tym istnieje mniejsza możliwość odwrócenia faz i krystalizacji nieorganicznych utleniaczy. Przy optymalnej technologii produkcji MWE uzyskuje się mieszaniny, których trwałość, jak podają niektóre japońskie patenty, wynosi ponad 24 miesiące. Z danych przedstawionych przez firmę Nitro Nobel wynika, że MWE są najbardziej stabilnymi materiałami wybuchowymi (rys. 4.21).



Rys. 4.21. Wpływ czasu składowania na prędkość detonacji: a — MWE; b — dynamitów; c — MWZ

Wrażliwość na uderzenie

Badania zachowania się cienkich warstw MWE pod wpływem uderzania przedstawiono w pracy [65]. Próby przeprowadzono z zastosowaniem metody szybkiej fotografii i kafara Kasta wyposażonego w przezroczyste kowadło. Stwierdzono, że pod wpływem uderzenia, emulsja rozszerza się radialnie z szybkością 20÷40 m/s i po około 0,3 ms materiał zaczyna krystalizować. Nie zaobserwowano w żadnym przypadku wybuchowych reakcji, również w eksperymentach z emulsją zawierającą szklane mikrosfery lub granulowane aluminium. Takie zachowanie MWE jest tłumaczone rozpadem

emulsji, któremu towarzyszy krystalizacja utleniacza wspomagana wzrostem ciśnienia, ponieważ rozpuszczalność azotanu amonu w wodzie spada wraz ze wzrostem ciśnienia.

Prędkość detonacji

Prędkość detonacji materiałów wybuchowych emulsyjnych, podobnie jak innych wybuchowych mieszanin, zależy między innymi od gęstości, średnicy ładunków oraz zawartości i rodzaju poszczególnych składników. W pracy [66] określono wpływ mikrosfer szklanych Qcel-400 wytwarzanych przez PQ Corporation z Valley Forge na prędkość detonacji MWE. Mikrosfery rozsiewano na pięć frakcji o wymiarach 64÷154 μm, a później połamane szklane elementy były oddzielane w alkoholu izopropylowym. Własności poszczególnych frakcji zestawiono w tablicy 4.34.

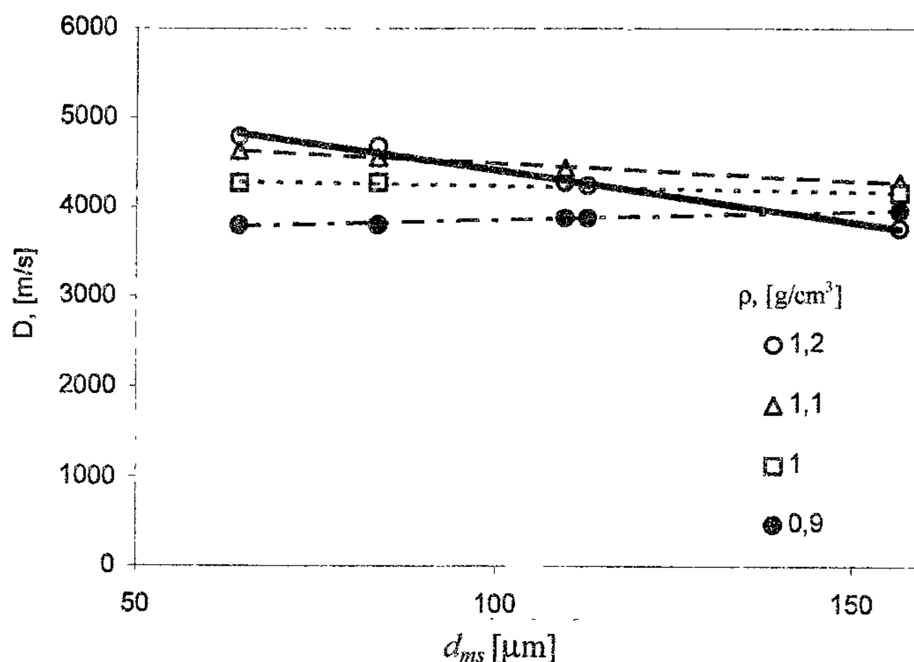
Tablica 4.34

Własności różnych frakcji szklanych mikrosfer [66]

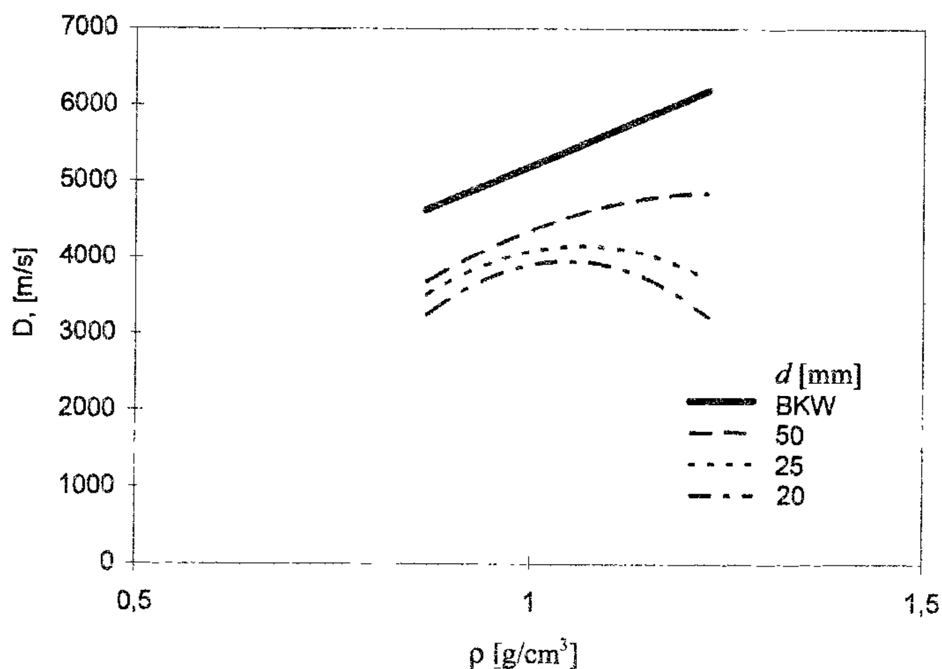
Nr frakcji	Przeciętna średnica mikrosfery [μm]	Standardowe odchylenie [μm]	Gęstość [g/cm^3]
1	153	21	0,116
2	111	13	0,176
3	108	12	0,185
4	82	12	0,215
5	64	9	0,241

Następnie stosując poszczególne frakcje mikrosfer, przygotowano MWE zawierające ich zmienne ilości. Wyniki pomiarów parametrów detonacji w funkcji ilości poszczególnych frakcji szklanych mikrosfer zestawiono w tablicy 4.35, a na rys. 4.22 przedstawiono wpływ rozmiaru szklanych mikrosfer na prędkość detonacji przy określonych gęstościach MWE.

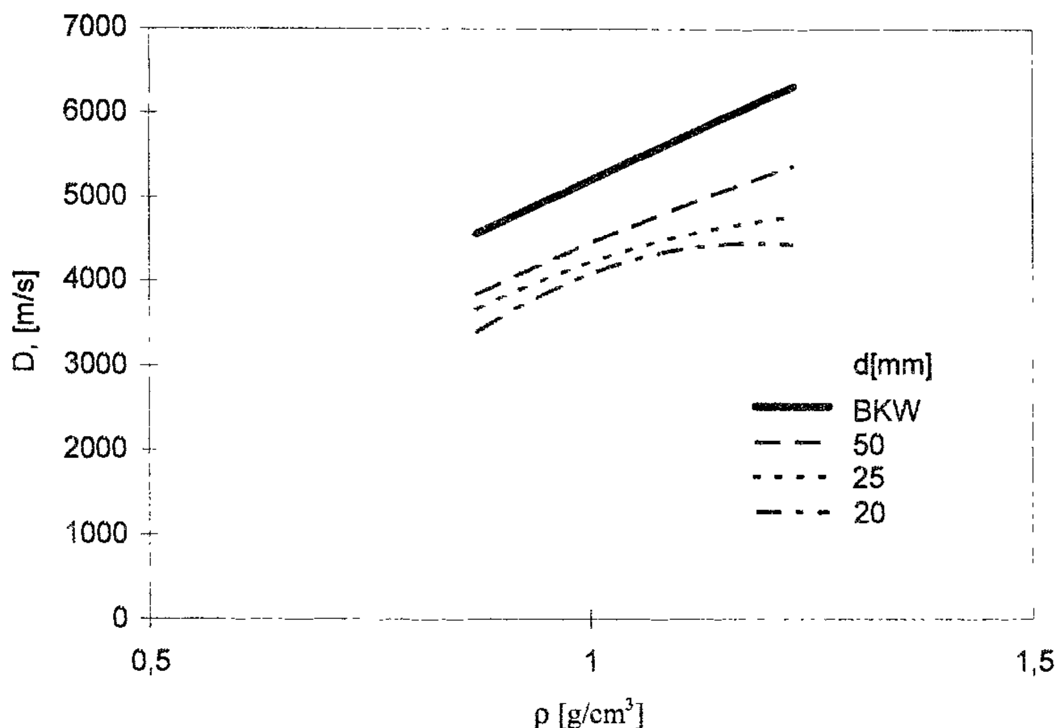
Z tych danych wynika, że na prędkość detonacji wpływają dwa czynniki: ilość szklanych mikrosfer (a więc gęstość) oraz rozmiar ich ziaren. Jednak większy wpływ ma gęstość wybuchowej mieszaniny, czego potwierdzeniem są również wyniki badań prędkości detonacji przeprowadzone w ładunkach o różnych średnicach (rys 4.23 i 4.24).



Rys. 4.22. Wpływ gęstości i rozmiaru szklanych mikrosfer na prędkość detonacji MWE w ładunkach o średnicy 23,6 mm [66]



Rys. 4.23. Wpływ gęstości i średnicy ładunku na prędkość detonacji MWE, rozmiar szklanych mikrosfer 64 μm, BKW — wartość obliczona [66]



Rys. 4.24. Wpływ gęstości i średnicy ładunku na prędkość detonacji MWE, rozmiar szklanych mikrosfer 153 μm; BKW — wartość obliczona [66]

Średnica krytyczna

W pracy [66] przeprowadzono również pomiary średnicy krytycznej w funkcji zawartości i rozmiaru poszczególnych frakcji szklanych mikrosfer. Rezultaty pomiarów zestawiono w tablicy 4.35. Wynika z nich, że średnica krytyczna MWE w badanym zakresie gęstości rośnie wraz ze wzrostem tego parametru, natomiast maleje równolegle ze zmniejszeniem się rozmiaru szklanych mikrosfer.

Wyżej opisane, jak również inne własności fizykochemiczne i detonacyjne MWE, w zestawieniu z charakterystykami dynamitów i zawiesinowych materiałów wybuchowych produkowanych przez japońską firmę (Nippon Oil and Fats Company Limited), pokazano w celu porównania w tablicy 4.36.

Tablica 4.35

Parametry detonacji MWE w funkcji rozmiaru i zawartości szklanych mikrosfer [66]

Przeciętna średnica mikrosfery [μm]	Zawartość mikrosfer [% mas.]	Gęstość MWE [g/cm³]	Prędkość detonacji [m/s]	Średnica krytyczna [mm]
153	5,36	0,909	3890	–
	3,87	1,003	4220	10,2
	2,13	1,100	4210	11,1
	1,72	1,210	3750	14,5
111	8,22	0,904	3840	10,3
	6,02	1,002	4170	10,6
	4,29	1,101	4280	11,0
	2,68	1,191	4140	12,7
108	8,98	0,900	3840	–
	6,64	0,998	4150	–
	4,59	1,103	4370	10,8
	3,01	1,202	4120	12,4
82	9,92	0,895	3780	–
	8,29	0,992	4200	–
	5,87	1,097	4550	–
	3,87	1,205	4620	11,0
64	11,97	0,891	3780	–
	9,03	0,999	4240	–
	6,54	1,112	4590	–
	4,32	1,204	4710	10,7

Tablica 4.36

Własności MWE, MWZ i dynamitów produkowanych przez Nippon Oil and Fats Company Limited [64]

Parametr	MWE	MWZ	Dynamity
Nazwa MW	Chitamite	Chitagel	Enoki
Gęstość [g/cm³]	1,05–1,15	1,05–1,15	1,30–145
Prędkość detonacji [m/s]	5200–5800	4500–5200	6000–6500
Wahadło balistyczne [mm]	68–72	70–74	82–86
Zdolność do detonacji w niskich temperaturach *[°C]	–20 ÷ –30	–15	–25
Zdolność do detonacji pod podwyższonym ciśnieniem [MPa] **	2,0	0,5	2,0

* inicjacja spłonką nr 6; ** inicjacja spłonką nr 6 po 30 minutach oddziaływania słupa wody.

4.2.5.3. Zakres stosowania MWE [55]

Wysoka stabilność i wodoodporność, możliwość zmiany w szerokich granicach charakterystyk detonacyjnych, bezpieczeństwo produkcji, transportu i stosowania, możliwość pełnej mechanizacji i automatyzacji procesów produkcji i załadunku otworów strzałowych powodują, że MWE uznawane są obecnie jako najbardziej perspektywiczne MW, a zakres ich zastosowania coraz bardziej się zwiększa. Dotyczy to szczególnie przemysłu wydobywczego krajów wysokorozwiniętych. Typowym tego przykładem jest górnictwo Stanów Zjednoczonych. Produkowane są tam trzy podstawowe typy MWE:

- ładunki o małej (<40 mm) średnicy, inicjowane zapalnikami elektrycznymi;
- ładunki o dużej (>40 mm) średnicy, inicjowane nabojami udarowymi lub detonatorami;
- luzem, produkowany in situ w odpowiednich urządzeniach mieszająco-ładujących.

Materiały wybuchowe emulsyjne produkowane są w USA przez różne firmy np. du Pont de Nemours, IRECO Chemicals, Atlas Powder, Austin Powder i inne. Tak np. firma du Pont de Nemours produkuje serię wybuchowych emulsji typu tovex oznaczone symbolami: EA-1, EA-2, EA-3, EA-4, E-881 i E-881A o gęstościach 1,3÷1,32 g/cm^3. Firma IRECO Chemicals wytwarza MWE o nazwie iregel. Są to czułe na inicjał wybuchowy nabojowane mieszaniny, stosowane w otworach suchych i zawodnionych. Średnice ładunków są w zakresie 32÷80 mm. Przemysłowe badania MWE typu Gels E1 i Gels 2000 wykazały, że charakteryzują się one doskonałą wodoodpornością i wysoką prędkością detonacji (5000 m/s), a ich gęstość jest w granicach 1,15÷1,30 g/cm^3. Stopień bezpieczeństwa ich stosowania można porównać do saletroli. Charakteryzują się również niższą toksycznością gazów powybuchowych w stosunku do tradycyjnych MW.

Kompania Austin Powder opracowała nowy MWE o nazwie Hydromite 600 przeznaczony do załadunku w otwory suche i zawodnione o głębokości do 90 m. Materiał ten ma podwyższoną zdolność do wykonywania pracy, dzięki czemu w odpowiedni sposób rozdrabnia górotwór przy mniejszym jednostkowym zużyciu niż inne MW. Przy gęstości 1,25 g/cm^3 jego prędkość detonacji wynosiła 5500÷5700 m/s. Hydromite 600 wytwarzane są w polietylenowych otoczkach w zakresie średnic 51÷102 mm. Austin Powder opracował również inną odmianę MWE - Hydromite 3000, która ma prędkość detonacji 4300÷5100 m/s i gęstość 1,25÷1,27 g/cm^3. Hydromite 3000 można stosować w warunkach niskich temperatur, a najbardziej efektywny zakres

wykorzystania to: zawodnione otwory górotwór o podwyższonej wytrzymałości i ładunki o średnich wymiarach.

Do górniczych prac podziemnych firma Atlas Powder opracowała dwa MWE: Powder max 120 oraz Powder max 140, które są nabojowane w papierowe otoczki i mają prędkość detonacji 4500÷4800 m/s. Materiały te można inicjować zapalnikami w temperaturze powyżej –7°C. Do niedawna w wyrobiskach podziemnych stosowano wyłącznie MWE nabojowane, co przeszkadzało w mechanizacji prac strzałowych. Dlatego też firma Atlas Powder opracowała nowy emulsyjny materiał Apex 1100, mający niską średnicę krytyczną i przeznaczony do pompowania w otwory o niewielkich średnicach. Badania zastosowania MW Apex 1100 w amerykańskich kopalniach podziemnych i otworach o średnicach 40 mm pokazały, że jest on technicznie i ekonomicznie efektywny.

Poszczególne firmy amerykańskie prowadzą ciągle badania nad opracowaniem coraz tańszych i efektywniejszych odmian MWE. Jednym z ich osiągnięć jest pojawienie się emulgowanych saletroli, które są mieszaniną MWE i saletroli wymieszanych w taki sposób, aby emulsja wypełniła przestrzeń między granulkami. Idea opracowania takich materiałów została zaproponowana przez firmę Explosives Energy Corp., a następnie do produkcji tych mieszanin przystąpiła firma Mining Services International wspólnie z Technology Corp., Austin Powder i Western. W rezultacie uzyskano wybuchowe mieszaniny, charakteryzujące się w porównaniu z saletrolami wyższą objętościową koncentracją energii i wodoodpornością, a w porównaniu z MWE niższą ceną. Stosunek składników w mieszaninie MWE-saletrol można łatwo zmieniać bezpośrednio w miejscu prowadzenia prac strzałowych, ponieważ składniki można mieszać w szerokim zakresie proporcji w specjalnych urządzeniach przed załadowaniem do otworów strzałowych. Jest on regulowany w zależności od warunków prowadzenia prac strzałowych, tzn. od stopnia zawodnienia, głębokości i średnicy otworów, fizykochemicznych i strukturalnych własności urabianego złoża. Emulgowane saletrole umożliwiają regulację liniowej gęstości energii na długość otworu oraz indywidualny załadunek otworu w zależności od potrzeb. Polega to na zmianie zawartości MWE w mieszaninie. Przy zastosowaniu emulgowanych saletroli można w otworach stosować kombinowane ładunki o różnej energii objętościowej i wodoodporności. Na przykład dolną część suchego otworu można załadować mieszaniną 25/75 a zawodnionego 75/25. Położoną powyżej lustra wody część otworu można wypełniać coraz mniejszą ilością emulsji, przechodząc aż do czystego saletrolu. Emulgowane saletrole pozwalają w optymalny sposób załadować otwory strzałowe, znajdujące się w górotworze o zmiennej wytrzymałości, poprzez stosowanie mieszanin o objęto-

ściowej energii odpowiadającej wytrzymałości danej strefy skały. Niemniej efektywne są emulgowane saletrole do stosowania przy strzelaniach wieloszeregowych. W tym przypadku pierwszy i ostatni szereg ładuje się mieszaniną 25/75, a pozostałe typowym saletrolem.

Literatura

[1] T. Urbański, *Chemia i technologia materiałow wybuchowych*, III, Wyd. MON, Warszawa 1955.

[2] T. Urbański, *Chemistry and Technology of Explosives*, vol. 3, Pergamon Press Oxford - London. Edinburg - New York - Toronto - Sydney - Paris - Braunschweig, PWN, Warszawa 1967.

[3] J. Urbański, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Skrypt, Wyższa Szkoła Inżynierska w Radomiu, 1992.

[4] *Oktogen termostabilny materiał wybuchowy*, Wyd. MON, Warszawa 1987.

[5] A. Maranda, J. Nowaczewski, L. Szymańczyk, *Nowe kierunki zastosowania plastycznych materiałów wybuchowych*, Mat. IV Międzynarodowe Sympozjum Naukowo-Techniczne. Rozwój techniki Wojskowej, Military Arms, T. 2, Gdynia 24-26 września 1996.

[6] S. B. Wright, pat. USA 3173817 (1965).

[7] S. B. Wright, pat. USA 3296041 (1967).

[8] B. Zygmunt, A. Maranda, J. Nowaczewski, pat. pol. 113750 (1983).

[9] E. Włodarczyk, A. Rozwadowska, S. Donimirski, A. Maranda, J. Nowaczewski, B. Wojciechowska, pat. pol. 116272 (1983).

[10] E. Włodarczyk, B. Zygmunt, A. Maranda, J. Nowaczewski, pat. pol. 119635 (1983).

[11] *Górnicze materiały wybuchowe. Kalsyfikacja i oznaczanie. Wymagania ogólne*. Polska Norma PrPN-C

[12] C. J. Ohlsson, J. H. Norrbin, pat. szwedzki 31 maj 1967.

[13] Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов, *Промышленных взрывчатые вещества*. Москва, Изд. Недра 1973.

[14] A. Maranda, *Badanie parametrów detonacyjnych mieszanin azotanu amonu z niektórymi paliwami organicznymi*, Biul. WAT 1989, 38, 8-9.

[15] A. Маранда, *Исследование влияния органическово топлива на параметры детонации аммиачно-селитряных материалов*, Физика Горения н Взрыва 1991, 27, 1.

[16] A. Maranda, A. Papliński, E. Włodarczyk, *Badanie charakterystyk* detonacyjnych *mieszanin azotanu amonu i pyłu aluminiowego*, Biul. WAT, 1988, 37, 6. Mechanika Teoretyczna i Stosowana 1989, 27, 3.

[17] A. Maranda, *Badanie procesu detonacji azotanu guanidyny i jego mieszanin z pyłem aluminiowym*, Biul. WAT, 1989, 38, 8-9.

[18] A. Maranda, *Research on the Process of Detonation of Explosives Mixtures of the Oxidizer Fuel Type Containing Aluminium Powder*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1990, 15, 4.

[19] П. М. Мойсеенко, *Некоторые взрывчатые характеристики смесей перхлората аммония и аммиачной селитры с алюминевой пудрой*, Взывное Дело 1975, 75/32.

[20] M. A. Cook, A. S. Filler, R. T. Keyes, W. S. Partrigde, W.A. Ursenbach, *Aluminized Explosives*, J. Phys. Chem., 1957, 61, 2.

[21] A. Maranda, *The Role of Aluminium Powder in the Process of Detonation of Condensed Explosives*, Proc. 5th Int. Conf. Euro-pyro 93, Strasbourg 6-11 June 1993, 419-424.

[22] К. К. Шведов, *Некоторые вопросы детонации смесевых ВВ*, Детонация. Мат. Всесоюзного совещания по детонации. Черноголовка 1981.

[23] P. Batko, J. Lewicki, R. Morawa, J. Ślęzak, *Górnicze materiały wybuchowe*, Wyd. CPPG SM i E, PAN, Kraków 1993.

[24] W. Cybulski, *Górnicze środki strzelnicze*, Katowice, Wyd. „Śląsk" 1972.

[25] И. М. Воскобойников, А. Н. Афанасенков, *О некоторых особенностиях детонации нитроглицериновых взрывчатых веществ*, Взрывное Дело 1964, 55/12, 93.

[26] M. A. Cook, Farnam H.E., pat. USA 2 930 685 (1960).

[27] M. A. Cook, *Explosives — a survey of technical advances*, Ind. Eng. Chem., 1968, 60, 7.

[28] В. Б. Йоффе, Б. А. Меншиков, *О детонационной способности водонаполненных взрывчатых веществ*, Взрывное Дело 1975, vol. 75/32.

[29] Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов, *Промышленных взрывчатые вещества*, Москва, Изд. Недра 1988.

[30] Z. Kurnatowski, M. Ambroziak, G. Czempik, *Nowoczesne materiały wybuchowe dla górnictwa. Materiały wybuchowe zawiesinowe*, Przegląd Górniczy 1976, 32, 7-8.

[31] M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, *O nowym materiale wybuchowym typu WATEX*, Biul. WAT, 1976, 25, 12; Przegląd Górniczy 1977, vol. 33, No. 6.

[32] M. Maciejewski, E. Włodarczyk, A. Maranda, J. Nowaczewski, B. Zygmunt, *Zastosowanie zawiesinowego materiału wybuchowego WATEX do urabiania skał*, Cement-Wapno-Gips 1977, 31, 6.

[33] A. Maranda, J. Nowaczewski, B. Zygmunt, *Badania laboratoryjne i poligonowe zawiesinowych materiałów wybuchowych oraz opracowanie ich technologii*, WAT, Warszawa 1977, Praca doktorska.

[34] A. Maranda, J. Nowaczewski, A. Rozwadowska, E. Włodarczyk, *O pewnych własnościach materiałów wybuchowych typu zawiesinowego*, Biul. WAT 1977, 26, 2.

[35] A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygmut, *Badanie właściwości detonacyjnych zawiesinowych materiałów wybuchowych metodą elektromagnetyczną*, Biul. WAT, 1978, 27, 4.
- *Study on detonation properties of slurry explosives by electromagnetic method*, J. Tech. Phys., 1979, 20, 1.

[36] A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, *O niektórych właściwościach detonacyjnych zawiesinowych materiałów wybuchowych uczulanych pyłem aluminiowym* (*MWZ-Al*), Biul. WAT, 1978, 27, 5.

[37] C. M. Rafoqne, *The constitution of guar gum*, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72.

[38] R. Petel, pat. ind. 61 005 (1958).

[39] Б. Зигмунт, Э. Влодарчик, А. Маранда, Е. Новачевски, М. Постек, *Детонационные свойства взрывчатых веществ типа взвеси с разной текстурой*, Физика Горения н Взрыва 1982, 18, 3.

[40] M. A. Cook, *The science of high explosives*, Reinhold PC, New York, 1959.

[41] M. A. Cook, *The science of industrial explosives*, Graphic Service and Supply Inc., USA - 1972.

[42] Б. Н. Кондриков, В. Э. Анников, *Водонаполненные взрывчатые вещества на основе тонкодисперсного алюминия*, Взрывное Дело 1975, 75/32.

[43] В. П. Ветлужский, П. С. Данчев, В. В. Мишуткин, М. А. Павлецова, *Исследование детонационной способности водонаполненных ВВ на основе горачих растворов окислителей*, Взрывное Дело 1974, 74/31.

[44] В. Э. Анников, П. П. Капустин, Б. Н. Кондриков, *О влиянии началной температуры на детонационную способность водонаполненных смесей*, Взрывное Дело 1982, 84/41.

[45] M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, *Analiza odbitej fali uderzeniowej*, Biul. WAT, 1976, 25, 6; Rozprawy Inżynierskie 1978, 26, 3.

[46] E. Włodarczyk, *O pewnym zjawisku w procesie detonacji zawiesinowych materiałów wybuchowych zanurzonych w hydrostatycznym polu ciśnienia*, Mechanika Teoretyczna i Stosowana 1978, 16, 3.

[47] J. Krupa, M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, *Zastosowanie zawiesinowego materiału wybuchowego WATEX w badaniach geofizycznych*, Technika Poszukiwań Geologicznych 1978, 17, 1.

[48] J. Charewicz, M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, J. Statuch, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, *Adaptacja materiału wybuchowego typu WATEX w górnictwie węglowym*, Biul. WAT, 1980, 29, 12; Przegląd Górniczy 1981, 37, 4.

[49] A. Maranda, J. Nowaczewski, M. Postek, B. Zygmunt, *Zdolność do detonacji zawiesinowych materiałów wybuchowych uczulanych pyłem aluminiowym z różnymi utleniaczami*, Biul. WAT, 1982, 31, 3.

[50] E. Włodarczyk, *Analiza skuteczności gazu w inicjacji detonacji materiałów wybuchowych zawiesinowych (MWZ)*, Biul. WAT, 1985, 34, 3. *-Роль газовых пузырков в инициировании детонации водонаполненных взрывчатых веществ*, Успехи Механики 1985, 8, 2.

[51] E. Włodarczyk, *Analiza skuteczności „gorących punktów" generowanych uderzeniową kompresją pęcherzyków gazu zanurzonych w cieczy*, Część I. *Analiza danych eksperymentalnych*, Biul. WAT, 1991, 40, 2-3. Część II. *Analiza teoretyczna*, Biul. WAT, 1991, 40, 4.

[52] A. Maranda, *The role of water in detonation of aluminium sensitized slurry explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1991, 16, 5.

[53] A. Maranda, *Study on detonation of aluminium sensitized slurry explosives containing organic fuels*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1991, 16, 6.

[54] М. Сычевски, Я. Фуркаль, *Проявление кинетическово изотопного эфекта впроцессе детонации*, Физика Горения и Взрыва 1982, 18, 4.

[55] В. Л. Барон, В. Х. Кантор, *Техника и технология взрывных работ в США*, Изд. Недра, Москва 1989.

[56] M. Maciejewski, A. Maranda, J. Nowaczewski, J. Statuch, E. Włodarczyk, B. Zygmunt, A. Targowski, *Zawiesinowe materiały wybuchowe w górnictwie odkrywkowym*, Górnictwo Odkrywkowe 1987, 29, 4-5.

[57] A. Maranda, J. Nowaczewski, B. Zygmunt, *Adaptacja zawiesinowych materiałów wybuchowych do wybuchowego zgrzewania blach*, Biul. WAT, 1982, 31, 3.
[58] J. Eagly, pat. USA 3 161 551 (1964).
[59] F. Bluhm, pat. USA 3 447 978 (1969)
[60] Ch. G. Wade, pat. USA 4 110 134 (1978).
[61] A. Maranda, E. Włodarczyk, *Materiały wybuchowe emulsyjne. Synteza danych literaturowych*, Biul. WAT, 1991, 40, 11.
[62] Ch. G. Wade, pat. USA 3 715 247 (1973).
[63] Ch. G. Wade, pat. USA 3 765 964 (1973).
[64] F. Takeuchi, K. Yamamoto, H. Sakai, *Emulsion type explosives,* Kogyo Kayaku, 1982, 43, 285.
[65] V. Krishna Mohan, J. E. Field, G. M. Swallowe, *High speed photographic studies of impact on thin layers of emulsion explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1984, 9, 3.
[66] J. Lee, P. A. Persson, *Detonation behaviour of emulsion explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1990, 15, 5.